

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

СИРОДЖИДИНОВ Мунисджон Эркинджонович

**АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА $Zn_{55}Al$,
ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

Специальность

2.6.17 – Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Обидов Зиёдулло Рахматович

Душанбе – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)	11
1.1. Анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов в различных коррозионно-активных средах	11
1.2. Окисление цинково-алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях	27
1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных пленках на основе цинково-алюминиевых сплавов	34
1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования	37
ГЛАВА 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ	38
2.1. Синтез и рентгеноспектральный микроанализ сплавов	38
2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов	41
2.3. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного галлием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH	44
2.4. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного индием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH	53
2.5. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного таллием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH	62
2.6. Обсуждение результатов	71
ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	81
3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов	

и продуктов их окисления	81
3.2. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного галлием	86
3.3. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного индием	94
3.4. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного таллием	100
3.5. Обсуждение результатов.....	106
ВЫВОДЫ	114
ЛИТЕРАТУРА	115
ПРИЛОЖЕНИЕ	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Роль цинковых покрытий для защиты стали от морской, атмосферной и подземной коррозии в нейтральных растворах солей велика. Однако, дефицит цинка, а также возрастание скорости коррозии цинка из-за загрязнения окружающей среды вызвали интерес к замене цинковых покрытий цинк-алюминиевыми. Существенная экономия цинка при использовании таких покрытий, связанная с более низкой плотностью алюминия, а также их более высокая коррозионная стойкость в различных условиях привели к разработке промышленной технологии получения стального листа с горячим Zn-Al покрытием. Перспективна другая область применения этих покрытий - для защиты стальных труб, используемых в системах вода- и теплоснабжения. В теплообменниках и системах теплоснабжения протекающая вода имеет температуру 80°C, что может приводить к полному закупориванию труб. При использовании стальных и чугунных водопроводных труб необходимо принимать меры к предотвращению снижению скорости внутренней коррозии.

Степень изученности научной проблемы. Известно, что для защиты стали от коррозии разработано несколько типов Zn-Al покрытий. Наибольшее распространение получили «гальвалюм», содержащий 55% Al, 1.6% Si, который хорошо зарекомендовал себя для защиты листовой стали от атмосферной коррозии. Кроме того, он может служить эффективным двусторонним анодным покрытием на трубной стали в условиях холодного и горячего водоснабжения. В результате воздействия горячей воды довольно быстро корродирует преимущественно фаза, обогащенная Zn, что с течением времени приводит к условиям, когда коррозионная стойкость покрытия полностью определяется защитным действием фазы, обогащенной Al. Коррозионная стойкость этой фазы на порядок выше стойкости Zn или фазы, обогащенной цинком. В этой связи признается целесообразным повышение содержания Al по сравнению с его содержанием в типовом сплаве

«гальвалюм». Однако вопрос об оптимальном содержании Al в Zn-Al сплавах остается открытым.

Практическое использование анодных покрытий для защиты металлических сооружений от коррозии зависит от особенностей структуры сплавов, состояния поверхности, температуры и свойств самого сплава. Наиболее перспективным является повышение содержания алюминия в Zn-Al сплаве (например – Zn55Al) и переход по фазовому составу к α - твердому раствору согласно диаграмме состояния. Увеличение содержания Al в сплаве повышает его коррозионную стойкость и позволяет снизить толщину покрытий. Однако при этом возникает опасность пассивации алюминиевой составляющей сплава. В связи с этим рассмотрена возможность активации данного сплава путем введения в его состав микродобавок третьего компонента. Известно, что металлы подгруппы галлия используются как легирующие добавки для повышения коррозионностойкости сплавов. Учитывая данную особенность элементов подгруппы галлия, в качестве легирующего компонента сплава Zn55Al был выбран металлический галлий, индий и таллий.

Необходимость проведения исследования. Важную роль в решении задач по повышению срока службы металлопродукции играют защитные покрытия, использование которых позволяет увеличить долговечность стальных изделий и является одним из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии. Решение фундаментальной проблемы целенаправленного подбора эффективных анодных защитных покрытий требует проведения комплексных исследований синтезируемых сплавов в различных коррозионных средах, приближённых условиям эксплуатации.

Цель работы заключается в исследовании влияния легирующих добавок галлия, индия и таллия на анодное поведение и окисление сплава Zn55Al и разработке оптимального состава сплавов, которые предназначены в качестве анодных эффективных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

Задачи исследования:

- исследование закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH;
- изучение влияния легирующих добавок на микроструктуру и различные свойства сплавов;
- исследование закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса окисления исследуемых сплавов в твердом состоянии;
- определение фазовых составов продуктов окисления указанных сплавов и установление их роли в механизме коррозионного процесса;
- оптимизация состава тройных сплавов по комплексу критерию качеств для использования их как покрытий при анодной защите стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Объекты исследования: цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и металлический галлий (Ga-00), индий (In-00) и таллий (Tl-00).

Предметом исследования являлся синтез новых цинково-алюминиевых сплавов, легированных галлием, индием и таллием различной концентрации.

Методы исследования. Исследование анодного поведения и окисления сплавов проводились микрорентгеноспектральным, потенциостатическим, металлографическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами.

Отраслям исследования является материаловедения и технология синтеза новых анодных сплавов цинка с алюминием и элементами подгруппы галлия для защиты углеродистых стальных материалов от коррозионного разрушения.

Этапы исследования. Диссертационное исследование было выполнено в период 2019-2023 гг. по следующим этапам: синтез сплава Zn55Al с галлием, индием и таллием; изучение их коррозионно-электрохимических и физико-химических характеристик; исследование микроструктуры и

продукты коррозии исследованных сплавов; внедрение результатов исследований.

Основная информационная и экспериментальная база.

Информационной базой настоящей диссертации являются научные труды – патенты, монографии, диссертации, периодические научные журналы, материалы симпозиумов, конференций и интернет портал, посвященных цинковым и цинково-алюминиевым сплавам (глубина поиска более 30 лет).

Исследования выполнены с помощью известных приборов: сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS 2100; импульсного потенциостата ПИ-50.1.1; металлографического микроскопа ERGOLUX АМС; термогравиметрических весов и прибора ДРОН-2.0.

Научная новизна исследований:

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (2 мВ/с) установлено, что добавки галлия, индия и таллия в пределах 0.01-0.1 мас.% в 2-3 раза повышают коррозионную стойкость сплава Zn55Al, в кислых, нейтральных и щелочных средах;
- наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений;
- при переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием, далее к сплавам с таллием скорость коррозии сплавов несколько растёт от pH среды, что в целом согласуется с изменением свойств легирующих элементов в пределах подгруппы;
- методом термогравиметрии показано, что характер окисления сплавов систем Zn55Al-Ga(In,Tl) подчиняется гиперболической зависимости;
- с ростом температуры и содержания металла из подгруппы галлия в сплаве Zn55Al скорость окисления незначительно увеличивается; истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $K \cdot 10^{-4}$ (кг·м⁻²·с⁻¹);
- эффективная энергия активации процесса окисления сплавов (в пределах изученной концентрации) при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием, далее к сплавам с таллием уменьшается;

- методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного галлием, индием и таллием, и их роль в формировании механизма процесса окисления сплавов;
- при окислении исследованных сплавов образуются оксиды – Al_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Ga_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot In_2O_3$.

Теоретические основы исследований. В диссертации изложены теоретические аспекты исследований: доказательства влияния структуры, фазового состава, температуры, коррозионной среды и концентрации легирующих добавок на анодное поведение и окисление сплава $Zn_{55}Al$; закономерности изменения параметров высокотемпературной и электрохимической коррозии сплава $Zn_{55}Al$ с галлием, индием и таллием.

Практическая значимость работы. На основе выполненных экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в сплаве $Zn_{55}Al$, отличающихся коррозионной стойкостью. Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных покрытий, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан ТД № 1116. Разработанные сплавы рекомендуются как анодных покрытий для защиты стальных изделий и конструкций от коррозионного разрушения.

На предприятии ООО «Нокили ТАлКо» г.Душанбе по монтажу и прокладке кабельно-проводниковой продукции внедрены новые цинково-алюминиевые сплавы, разработанные в качестве антикоррозионных покрытий стали (с 10 января по 10 марта 2022 года). Результат составляет 9,4 доллара (12 сомон 70 дирам) за 1 м^2 защищаемой поверхности за счет снижения скорости коррозии стальной кабельных лотков в 2-3 раза (имеется акт внедрения).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и исследования микроструктуры сплава $Zn_{55}Al$ с галлием, индием и таллием;

- результаты исследования влияние добавок галлия, индия и таллия на анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH;
- результаты исследования влияние элементов подгруппы галлия на кинетику окисления сплава $Zn_{55}Al$, в твердом состоянии;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава $Zn_{55}Al$ с галлием, индием и таллием.

Вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований, путём проведения экспериментальных исследований, их обработке и анализе, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация исследования обеспечена современными методами исследований и приборов, качественным соответствием полученных диссертационных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Опыты проводились на приборы прошедших аттестацию. Математическая и статистическая обработка экспериментальных результатов выполнялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: Межд. науч.-практ. конф. «Ускоренная индустриализация – основной фактор развития Таджикистана». Институт энергетики Таджикистана (Кушониён, 2019); Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2020); III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет (Душанбе, 2021); Межд. науч.-практ. конф. «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2021).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 14 работ, в том числе 6 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; 3 статьи в других изданиях; 4 статьи в материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан на составы разработанных новых сплавов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 130 страницах компьютерного набора, включает 44 таблиц, 36 рисунков. Список литературы включает 109 наименований.

ГЛАВА 1. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)

1.1. Анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов в различных коррозионно-активных средах

Богатые алюминием сплавы в литом состоянии обладают плохой коррозионной стойкостью в морской воде. Прокатанные сплавы в тех же условиях значительно более устойчивы. С повышением содержания цинка коррозионная стойкость сплавов ухудшается и богатые цинком сплавы легко разрушаются морской водой. Такое поведение алюминиево-цинковых сплавов обусловлено тем, что повышение содержание цинка делает их электрохимический потенциал более электроотрицательным. Электрохимический потенциал сплавов с содержанием цинка 100-40% в 3%-ном растворе NaCl (pH=5) мало отличается от электрохимического потенциала чистого цинка. Изменение электрохимического потенциала Zn-Al сплавов в 3%-ном растворе NaCl в зависимости от состава и температуры отжига сплавов приведены в работе [1]. Даже присутствие в алюминии 1% цинк является уже достаточным, чтобы сделать такой сплав анодным по отношению к чистому алюминию. Так если электродный потенциал алюминия в 0.1N каломельной шкале равен -0.85В, то для твердого раствора цинка в алюминии с содержанием 1% Zn он составляет -0.96В, а с содержанием 4% Zn -1.02В. Измерения производились в водном растворе, содержащем 53г NaCl и 3г H₂O₂ на 1л воды [1-4].

Снижение механических свойств сплавов в результате 30-суточный коррозии в морской воде в процентах от соответствующих свойств сплавов до коррозионных испытаний характеризуют цифры, приведенные в таблице 1.1. Испытаниям подвергались образцы холоднокатаных сплавов в отожженном (350⁰, выдержка 1 час, охлаждение с печью), закаленном и

естественно состаренном (закалка от 350^0 , старение в течение 42 час при 75^0) состояниях [1-4].

Как следует из приведенных данных наибольшие потери прочности в результате коррозии обнаружили образцы сплава, содержащего 12% Zn в закаленном и искусственно состаренном состоянии, а наибольшие потери относительного удлинения-подвергнутые той же обработке образцы сплава с содержанием 28% Zn [16-27].

Таблица 1.1 - Снижение механических свойств после 30-суточной коррозии в морской воде для сплавов Al-Zn

Содержание цинка, %	Снижение механических свойств после 30-суточной коррозии в морской воде для сплавов Al-Zn					
	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %
	Отожженные		Закаленные и естественно состаренные		Закаленные и искусственно состаренные	
6	15,9	57,6	3,7	73,5	22,9	69,7
12	20,3	45,3	19,7	47,7	30,0	45,3
18	11,3	46,5	11,6	52,5	26,8	82,8

По данным [16-27], образцы сплава с содержанием 12% Zn не обнаружили трещин при испытании на коррозию под напряжением в атмосфере водяного пара при длительности испытания 205.168 и 160 часов. Испытаниям подвергались изогнутая петель лент холоднокатаного сплава в отожженном, а также в закаленном и состаренном после закалки состоянии (естественное и искусственное старение).

Цинк-алюминиевые сплавы склонны к коррозии под напряжением и к межкристаллитной коррозии. Эти сплавы были в числе первых легких

сплавов, для которых было обнаружено явление коррозии под напряжением. Склонность сплавов к коррозии под напряжением возрастает с повышением содержания цинка. При исследовании склонности литых в кокиль алюминиево-цинковых сплавов к межкристаллитной коррозии во влажной атмосфере при 95°C было установлено, что сплавы на основе алюминия, имеющие структуру β -фазы, не подвергается межкристаллитной коррозии в этих условиях. Сплавы с более высоким содержанием цинка, имеющие как двухфазную ($\alpha+\beta$), так и однофазную структуру, подвергаются межкристаллитной коррозии в тех же условиях. В однофазных сплавах на основе цинка с содержанием алюминия 0.02-0.08%, имеющих структуру α -фазы, глубина проникновения коррозионных поражений уменьшается с уменьшением содержания алюминия, но интенсивность поражения этих сплавов коррозией больше при более высоком содержании алюминия [1-7].

В однофазных сплавах, имеющих структуру α , и в двухфазных сплавах структуру ($\alpha+\beta$), межкристаллитной коррозией поражаются только зерна α -фазы. Степень коррозионных поражений в таких сплавах сильно возрастает в присутствии даже небольших (0.025%) количеств примесей свинца, висмута, олово или кадмия и значительно уменьшается независимо от присутствия этих примесей при присадке к двухфазным сплавам 0.02-0.03%, а к однофазным 0.05% Mg. Дополнительное легирование двухфазных сплавов, содержащих 0.05% Mg, присадкой 0.1-0.15% Cu вызывает дальнейшее повышение сопротивления этих сплавов межкристаллитной коррозии. Отливки из технических сплавов состава: 4.1% Al, 0.04% Mg, 0-1.0% Cu, остальное цинк, приготовленные с применением цинка чистотой не менее 99.99%, очень стойки против общей и межкристаллитной коррозии [1-7].

Коррозионная стойкость алюминиево-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl и в 2N растворе NaOH изучали Ю.А. Клячко и Л.Л. Кунин. Полученные этими исследователями данные об изменении с составом коррозионной стойкости Al-Zn сплавов в указанных средах приведены в виде кривых на рисунке 1.1 [28].

Интенсивность коррозии определялась по количеству выделившегося водорода. Испытаниям подвергались сплавы, отожженные в водороде при 220° в течение 12 часов. Как следует из кривых рисунки 1.1, максимальной коррозионной стойкостью в обеих средах обладают сплавы на основе цинка эвтектического или близкого к эвтектическому состава.

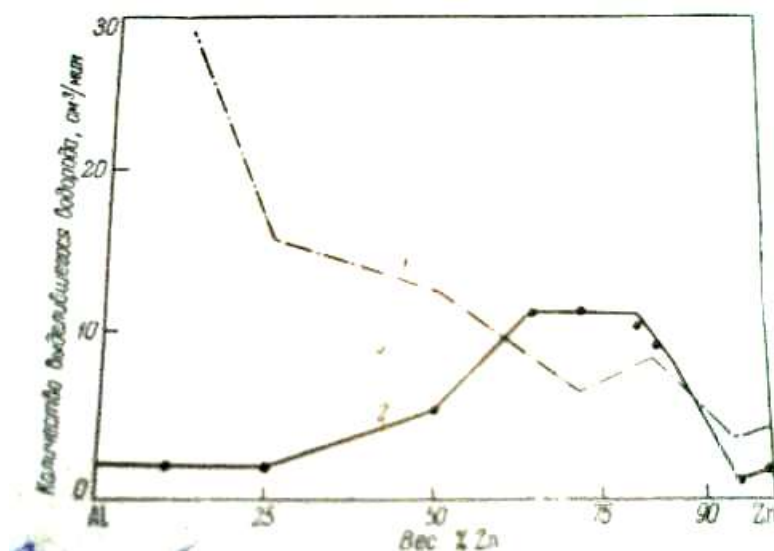


Рисунок 1.1 - Коррозионная стойкость цинк-алюминиевых сплавов в 0.8N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2).

Увеличение содержания цинка (до 75%) в сплавах вызывает непрерывное повышение их коррозионной стойкости до максимума при 95% Zn. Несколько иной характер изменения коррозионной стойкости с составом наблюдается при испытании сплавов в 2N растворе HCl. Дальнейшее повышение содержания цинка сопровождается некоторым снижением коррозионной стойкости с составом наблюдается при испытании сплавов в 2N растворе HCl. В этом случае повышение содержание цинка до 25% не изменяет коррозионной стойкости алюминия. Дальнейшее повышение содержания цинка увеличивает коррозию сплавов. Минимальной коррозионной стойкостью в этой среде обладают сплавы с содержанием 65-80% Zn. Затем коррозионная стойкость сплавов увеличивается и достигает максимума (минимум на кривой 2, рис. 1.1) при содержании -95% Zn [28].

Автором калориметрическим методом определены энтальпия растворения металлов $Zn5Al$ и $Zn55Al$, легированных бериллием и магнием. В результате предварительных опытов были подобраны необходимая масса исходных образцов сплавов ($m=0.02-0,08г$), объём и концентрация раствора соляной кислоты ($V=150мл$ и $c_{мл}=1$ молярный). Среднее значение величины теплоты растворения каждого состава сплавов определялись по результатам не менее пяти опытов. В таблицах 1.2 и 1.3 приведены результаты исследования процесса растворения сплава $Zn5Al$, легированного бериллием и магнием по данным авторов [29-31].

Результаты исследования [29-31] позволили установить, что:

- в исходных двойных сплавах $Zn5Al$ и $Zn55Al$ по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 для $Zn5Al$ для $Zn55Al$ кДж/моль:
- с увеличением содержания бериллия в сплавах системы $Zn5Al-Be$ величина энтальпии растворения сплавов уменьшается, и наименьшее значение соответствует составу $Zn5Al-1.0Be$. Затем наблюдается увеличение величины энтальпии растворения сплава с повышением содержания бериллия в исходном сплаве, что объясняется растворимостью Be в исходном сплаве (таблица 1.2);
- в сплавах системы $Zn5Al-Mg$, с ростом содержания магния, наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов (таблица 1.3).

Таким образом, установлены значения энтальпии растворения для сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$, легированных бериллием и магнием и показано влияние алюминия и легирующих компонентов на его изменения [29-31].

Цинково-алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало различаются. Для цинка и алюминия высокой чистоты развитие питтингов преимущественно находится в полной зависимости от ориентации кристаллографических плоскостей [32-37].

Таблица 1.2 - Влияние бериллия на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298K

Состав сплава, мас. %	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61±0.5	63.45	20.16±0.3
	2	0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
	3	0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
	4	0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
	5	0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
				Среднее: 21.884±0.2	
Zn55Al+ 0.005Be	1	0.0042	1.98±0.2	63.42	2.99±0.2
	2	0.0503	2.36±0.3		2.98±0.1
	3	0.0776	3.96±0.3		3.25±0.2
	4	0.0487	1.82±0.2		3.11±0.2
	5	0.0385	2.11±0.2		3.02±0.3
				Среднее: 3.8375±0.2	
Zn5Al+ 1.0Be	1	0.0174	0.67±0.2	62.9	2.42±0.2
	2	0.0313	1.15±0.2		2.31±0.2
	3	0.0051	1.57±0.2		1.93±0.2
	4	0.0423	1.27±0.2		2.05±0.2
				Среднее: 2.1775±0.2	
Zn5Al+ 2.0Be	1	0.0043	4.31±0.2	62.34	6.25±0.2
	2	0.0536	5.43±0.2		6.32±0.2
	3	0.0634	6.17±0.2		6.05±0.2
	4	0.0482	5.07±0.2		6.19±0.2
				Среднее: 6.2025±0.2	

Таблица 1.3 - Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298K [18-20]

Состав сплава, мас. %	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61±0.5	63,45	20.16±0.3
	2	0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
	3	0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
	4	0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
	5	0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
				Среднее: 21.884±0.2	
Zn55Al+ 0.005Mg	1	0.0228	1.79±0.2	63.42	4.98±0.1
	2	0.0321	2.68±0.2		5.3±0.1
	3	0.0546	4.41±0.2		5.16±0.1
	4	0.0432	3.53±0.2		5.08±0.1
				Среднее: 5.13±0.1	
Zn5Al+ 0.05Mg	1	0.0247	1.09±0.2	63.44	2.79±0.1
	2	0.0328	1.25±0.2		2.41±0.1
	3	0.0036	1.34±0.2		2.37±0.1
	4	0.0483	2.03±0.2		2.64±0.1
				Среднее: 2.5525±0.1	
Zn5Al+ 0.5Mg	1	0.232	0.08±0.2	63.26	2.18±0.1
	2	0.348	1.25±0.2		2.27±0.1
	3	0.461	1.41±0.2		1.93±0.1
	4	0.327	1.17±0.2		2.03±0.1
				Среднее: 2.1025±0.1	
Zn5Al+ 2.0Mg	1	0.0024	0.58±0.2	61.65	1.45±0.2
	2	0.0348	0.67±0.2		1.19±0.2
	3	0.0518	0.84±0.2		1.31±0.2
	4	0.0417	0.76±0.2		1.27±0.2
				Среднее: 1.305±0.2	

Наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано нами при сравнении исследованных сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$, легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ). Введение в цинк-алюминиевые сплавы ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для каждого из рассмотренных элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтингостойкость сплава [38-40].

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания бериллия, магния, кальция, стронция и бария, в средах электролита 0.03 и 3%-ного NaCl представлены в таблицах 1.4, 1.5 и на рисунке 1.2. Видно, что скорость коррозии исходных сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$, по мере увеличения концентрации химических элементов ПА группы периодической таблицы, в среде электролита NaCl снижаются. С ростом концентрации NaCl в растворе электролита NaCl, скорость электрохимической коррозии, как исходного сплава, так и легированных сплавов увеличивается (таблицы 1.4, 1.5) [41-57].

Сравнивая и анализируя данные, полученные в результате потенциодинамического исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием и ЩЗМ, которое проводилось в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1, авторы [38-57] отметили следующее:

– зависимость потенциала свободной коррозии во времени цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием, так и для сплавов с щелочноземельными металлам [57], в трех исследуемых средах NaCl, которые фиксировались в течение часа, показывают, что для всех исследованных групп сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что объясняет динамику формирования групп

сплавов защитной оксидной плёнки, которая завершается к 30-40 минутам от начала процесса и немаловажно зависит от химического состава сплавов;

– выполненные авторами [38-57] исследования свидетельствуют, что добавки бериллия, магния и щёлочноземельных металлов в незначительных количествах (0.005-0.1 мас.%) сдвигают потенциалы свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$) и питтингообразования ($E_{\text{по.}}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную сторону. Однако дальнейший рост содержания бериллия и магния в сплавах до 2.0 мас.% сдвигает $E_{\text{св.корр.}}$ в отрицательную сторону. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах [57];

– исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных кальцием, стронцием, барием (до 0.05 мас.%) и бериллием, магнием (до 0.1 мас.%), выполненные авторами [38-57] показывают, что с увеличением концентрации третьего элемента – легирующий компонент снижается скорость коррозии, а дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скоростей коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Таблица 1.4 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания элементов подгруппы ПА группы периодической таблицы, в среде NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (К, г/м ² · ч) в среде электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Be	-	0.46	0.41	0.38	0.39	-	0.54	0.52	0.48	0.64
Mg	-	0.57	0.46	0.39	0.44	-	0.60	0.57	0.57	0.69
Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

Таблица 1.5 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания элементов подгруппы ПА группы периодической таблицы, в среде NaCl

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) в среде электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.233	-	-	-	-	0.288	-	-	-	-
Be	-	0.146	0.124	0.088	0.124	-	0.161	0.146	0.132	0.146
Mg	-	0.161	0.146	0.124	0.132	-	0.176	0.168	0.154	0.154
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

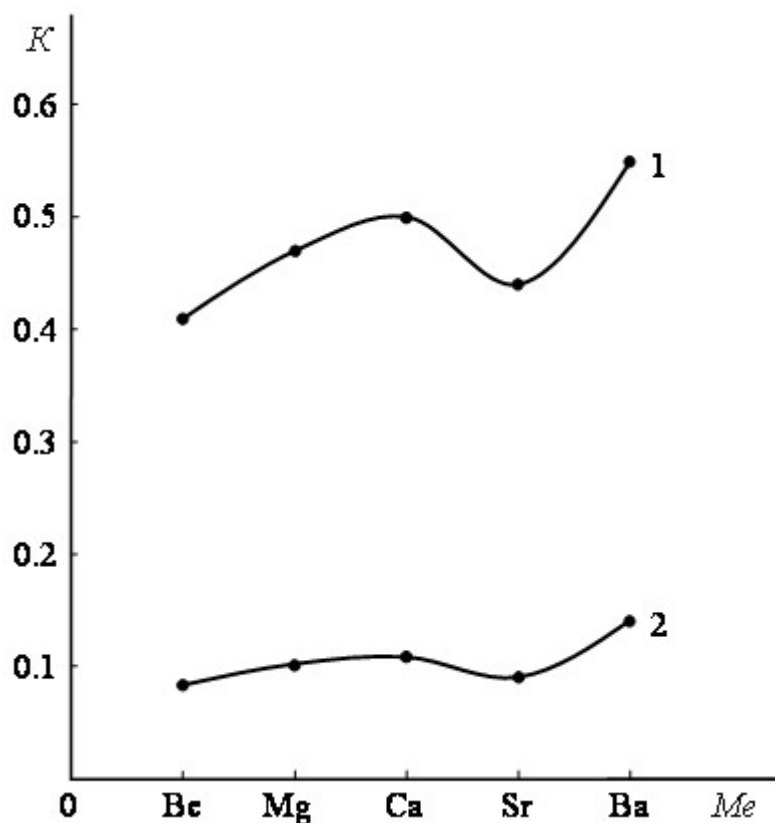


Рисунок 1.2 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.01 мас.% элементов ПА группы периодической таблицы, в среде 0.3%-ного электролита NaCl.

Исследовано коррозионно – электрохимическое поведение сплавов системы Al-Zn (до 7%) в среде 3%-ного раствора NaCl. Установлено, что увеличение концентрации цинка в алюминии приводит к смещению потенциала свободной коррозии в более отрицательную область, аналогично смещаются также $E_{п.о.}$ и $E_{рп.}$. Наиболее стабильным и воспроизводимыми величинами являются $E_{н.п.}$ и $E_{п.п.}$ [58, 59, 73].

Потенциал свободной коррозии находится в пассивной области (между $E_{п.п.}$ и $E_{п.о.}$). Оценку стойкости можно привести применяя одну из характеристик питтингостойкости $\Delta E_{п.о.}$, которая определяется $\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{св.кор.}$. Уменьшение величины $\Delta E_{п.о.}$ для исследуемых сплавов системы Al-Zn в среде 3%-ного раствора NaCl от 0,261В для чистого алюминия до 0,055В для сплава Al-Zn (7%) свидетельствует о снижении способности сплавов к самозалечиванию, возникающих при питтинговых поражениях [58, 59, 73].

Таким образом, добавка цинка ухудшает показатель питтингоустойчивости алюминия и это сопровождается ухудшением устойчивости сплавов к электрохимической коррозии, так как плотность токов начала пассивации и полной пассивации у сплавов несколько больше, чем у нелегированного металла.

Для исследования кинетики формирования оксидной плёнки на сплавах алюминия с цинком в зависимости от содержания цинка авторами [58, 59, 73] были выбраны сплавы, содержащие 0,005; 0,05; 0,1 и 2,5 мас.% легирующего компонента. Изменение потенциала коррозии сплавов в среде 3%-ного раствора хлорида натрия фиксировалось в течение двух часов. Отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризует динамику формирования защитной оксидной плёнки, которая завершается к 30-40 минутам и мало зависит от химического состава сплавов (таблица 1.6) [59].

Авторами [58, 59, 73] исследован сплав на основе алюминия (99.7%) с добавкой цинка. Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые снимали при скорости смещения потенциала $5 \cdot 10^{-4}$

В/с в деаэрированном и аэрированном растворах 3%-ного NaCl. Деаэрацию раствора осуществляли азотом высокой чистоты в течение 30 минут.

Таблица 1.6 - Изменение потенциала свободной коррозии сплавов системы Al-Zn от времени в среде 3%-ного раствора NaCl [59]

время, мин.	содержание цинка в алюминии, мас.%			
	0.005	0.05	0,10	2,50
0,5	1.100	1.120	1,146	1,200
1,0	1.082	1.097	1,121	1,160
5,0	1.069	1.080	1,102	1,140
10	1.056	1.067	1,086	1,124
20	1.045	1.056	1,072	1,110
30	1.037	1.048	1,060	1,092
40	1.028	1.042	1,056	1,085
50	1.024	1.038	1,050	1,081
60	1.022	1.036	1,048	1,078

Влияние цинка на анодные поляризационные кривые алюминия в деаэрированном 1М растворе NaCl (pH 3) при $t=40^{\circ}\text{C}$ приведено в работе [1], в виде зависимости потенциала (мВ) от плотности тока (мкА/см^2). Для кривых алюминиевых сплавов легированных 0,25 и 0,50% Zn характерно наличие двух потенциалов, более положительный из которых соответствует зарождению локального растворения, а более отрицательный – быстро развивающейся равномерной коррозии.

Исследование системы алюминий-цинк [1, 37, 59] выполнено для определения коэффициентов дифференц-эффекта в зависимости от содержания цинка до 85% (таблица 1.7).

Анодная кривая сплава Al-Zn (0,75%) по форме аналогична кривой чистого алюминия, но располагалась в более узкой области потенциалов [59]. При увеличении содержания Zn в Al потери массы образцов после испытаний погружением возрастали и в растворе 1 м NaCl (pH 8) при $t=40^{\circ}\text{C}$

составляли:

Zn, %	0	0,25	0,50	0,70
ΔM , мг/см ²	0,14	0,16	0,18	0,28

Таблица 1.7 - КПИ сплавов алюминий-цинк в морской воде при работе пары протектор-сталь (1:50) за 600 часов

Zn, масс. %	количество электродов, А·ч/г	внешний ток, А/м ²	потеря массы, г.	скорость коррозии г/м ² · ч	скорость коррозии, А/м ²	КПИ, %
5,0	792	1,32	0,0987	0,458	1,316	96,0
	942	1,57	0,1246	0,577	1,658	94,7
	870	1,116	0,0904	0,450	1,293	86,3
25,0	680	1,088	0,1240	0,537	1,311	83,0
	604	0,966	0,1314	0,570	1,732	56,1
	971	1,554	0,1597	0,853	2,083	74,6
31,6	850	1,416	0,2023	0,940	2,161	65,5
	954	1,590	0,2066	0,9565	2,199	72,3
	1227	2,045	0,2673	1,2375	2,845	71,9
50,0	768	1,2288	0,2050	0,937	1,781	67,0
	909	1,454	0,1967	1,090	2,071	70,2
	809	1,294	0,2356	1,080	2,052	63,1
70,0	593	0,950	0,2556	1,137	1,669	56,9
	571	1,075	0,2504	1,084	1,591	67,6
	464	0,7435	0,2294	0,920	1,350	55,1
83,0	388	0,622	0,2541	0,994	1,180	52,7
	441	0,7067	0,2524	0,988	1,173	60,2
	427	0,6840	0,2604	1,018	1,208	56,6

Определение коэффициента дифференц - эффекта проводилось как при гальваностатических испытаний, так и при работе гальванопар [1] . Как для чистого алюминия, так и для сплава Al- Zn (5%), КДЭ оказался

отрицательным и составлял 5%, соответствующий КПИ металла находился в пределах 94-99% (таблица 1.8).

Таблица 1.8 - Значения КПИ и КДЭ сплавов алюминий-цинк в 3%-ном NaCl (количество пропущенного электричества $0.144 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$)

состав сплава, мас.%	время опыта, ч.	плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	потеря массы, $\text{г}/\text{м}^2\text{ч}$	I , $\text{а}/\text{м}^2$	i_c , $\text{а}/\text{м}^2$	КПИ, %	КДЭ, %
Al	96	0	0,0118	-	0,0352	-	-
	96	0	0,0157	-	0,0468	-	-
	96	1,5	0,548	1,634	0,134	91,8	-5,8
	96	1,5	0,545	1,625	0,125	92,3	-5,,98
Al	48	3,0	1,081	3,220	0,220	93,2	-6,16
	48	3,0	1,107	3,300	0,300	90,9	-8,44
	24	6,0	2,130	6,350	0,350	94,5	-5,05
	24	6,0	2,109	6,290	0,290	95,4	-4,24
	96	0	0,0055	-	0,0158	-	-
	96	0	0,1017	-	0,2921	-	-
	96	1,5	0,719	2,065	0,565	72,6	-18,20
	96	1,5	0,688	1,976	0,476	75,9	-30,86
Al-5Zn	48	3,0	1,344	3,861	0,861	81,96	-18,96
	48	3,0	1,387	3,697	0,697	81,30	-22,71
	24	6,0	2,325	6,679	0,679	94,78	-11,05
	24	6,0	2,386	6,769	0,769	88,88	-7,95
	96	0	0,3759	-	0,7142	-	-
	96	0	0,4069	-	0,7731	-	-
	96	1,5	1,296	2,462	0,962	60,8	-16,50
	96	1,5	1,486	2,728	1,228	54,9	-30,30
Al.-50Zn	48	3,0	2,563	4,872	1,872	61,57	-36,6
	48	3,0	2,560	4,866	1,860	61,65	-38,4
	24	6,0	4,709	8,952	2,950	67,02	-37,3
	24	6,0	4,980	9,460	3,46	63,42	-44,8
	24	6,0	4,709	8,952	2,950	67,02	-37,3
	24	6,0	4,980	9,460	3,46	63,42	-44,8

Также известно, что Zn-Al сплавы широко используют как в природе в качестве анодного защитного покрытия стальных изделий и конструкций, так и в производстве коррозионностойких материалов [74-80].

Увеличение концентрации цинка в алюминий приводит к смещению стационарного потенциала в более отрицательные значения. Потенциалы коррозии алюминиево-цинковых сплавов незначительно отличаются друг от друга. С увеличением содержания цинка в алюминии в область отрицательных потенциалов смещаются также потенциалы питтингообразования и репассивации (таблица 1.9) [37, 59].

Для активации цинк-алюминиевых сплавов авторами [37, 59, 73, 81-85] были выбраны такие известные активирующие металлы, как галлий и индий, содержание которых в сплавах составляло 0,005; 0,05 и 0,5 мас.% (таблица 1.10). Видно, что добавки галлия и индия значительно смещают в отрицательную область потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов в среде 3% NaCl.

Таблица 1.9 - Анодные характеристики сплавов системы Al-Zn

Содержание Zn в Al, мас.%	Электрохимические потенциалы					Плотность тока	
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,750	1,400	0,680	0,730	0,80	0,20
0,01	1,025	1,750	1,300	0,720	0,770	0,90	0,30
0,05	1,035	0,750	1,300	0,720	0,770	0,92	0,32
0,1	1,048	0,750	1,300	0,890	0,910	0,94	0,33
0,4	1,068	0,750	1,300	0,900	0,920	0,96	0,33
0,8	1,071	1,750	1,300	0,900	0,930	1,03	0,36
1,0	1,075	1,750	1,300	1,020	1,150	1,11	0,36
2,5	1,078	1,750	1,300	1,030	1,150	1,19	0,36
5	1,082	1,750	1,300	1,030	1,200	1,24	0,38
7	1,085	1,750	1,300	1,030	1,200	1,27	0,38

Таблица 1.10 - Электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn-Ga и Al-Zn-In в среде 3% раствора хлорида натрия

Хим. состав сплавов (Al - остальное), мас%			Электрохимические характеристики					
			-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.о}	-E _{р.п}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
Zn	Ga	In	В				мА/см ²	
0,05	0,005	-	1,106	1,720	0,800	0,810	0,52	0,10
0,5	0,05	-	1,236	1,720	0,980	0,983	1,35	0,16
1,0	0,5	-	1,319	1,720	0,990	0,996	1,36	0,20
0,05	-	0,005	1,018	1,730	0,980	0,990	0,56	0,16
0,5	-	0,05	1,286	1,750	0,988	0,997	0,78	0,60
1,0	-	0,5	1,323	1,770	0,998	0,999	1,30	0,64
Al			1,274	1,750	0,680	0,730	0,80	0,20
Al+0,05 мас% Zn			1,275	1,750	0,720	0,770	0,92	0,32
Al+1,0 мас% Zn			1,275	1,750	1,020	1,150	1,11	0,36

Так, если стационарный потенциал сплава алюминия с 1 мас.% Zn равен -1,274 В, то при добавке 0,5 мас.% Ga к этому сплаву он составляет -1,319 В, а при добавке 0,5% In равняется -1,323 В. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 мА/см²), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 мА/см²). В обоих случаях не наблюдается значительного увеличения плотности тока полной пассивации [59].

Таким образом, можно заключить, что в опытах анодного растворения алюминиево-цинковых сплавов [37] показано, что коэффициент ОРЭ составляет 10-15%. Для сплавов с более высоким содержанием цинка (до 50%) наблюдается повышение ОРЭ до 40%. Анализ зависимости скорости коррозии от концентрации компонента для сплавов с заметным отличием удельных весов (для Al-2,7 г/см³, а для Zn-7,14 г/см³) показал, что скорость коррозии прямо пропорциональна объёмному проценту компонентов состава.

1.2. Окисление цинково-алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях

Окисление жидкого цинка авторы [58, 59] проводили при температурах 743, 793, и 1003К. Показано, что с увеличением температуры скорость окисления сильно возрастает. Константа скорости окисления цинка при 743К составляет $5.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленное значение кажущейся энергии активации по углу наклона прямых линий в координатах $\lg K - 1/T$ для Zn составляет 65.32 кДж/моль.

Окисление жидкого алюминия также проводилось при температурах 1003, 1053 и 1103. Отмечается, что с увеличением температуры наблюдается рост удельной массы образцы (g/s) в зависимости от времени. Процесс окисления жидкого алюминия интенсивно протекает впервые 20 минут и носит прямолинейный характер. В дальнейшем с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из оксида алюминия, процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают параболический вид. Дальнейшее окисление до 60 минут не приводит к заметному росту удельной массы. Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 1003 и 1103К составляет от $2.78 \cdot 10^{-4}$ до $5.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 70.12 кДж/моль [58, 59].

Кинетика окисления алюминиевых сплавов с цинком исследована на сплавах, состав которых приведен в таблице 1.11. Процесс окисления жидкого сплава, содержащего 2.5 мас.% цинка, изучали при температурах 973 и 1073К. В течение 15-20 мин при обеих температурах наблюдается интенсивное окисление, которое в дальнейшем затормаживается. Скорость окисления изменяется от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $5.82 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущиеся энергия активации равняется 78.9 кДж/моль [58, 59].

Окисление сплава, содержащего 5.0 мас.% цинка показывает, что процесс протекает по параболическому закону. Наибольший привес удельной массы данного сплава при 1073К составил 22 мг/см^2 , наименьший привес при 973К равняется 13 мг/см^2 . Истинная скорость окисления

изменяется от $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации равняется 84.13 кДж/моль. Жидкий сплав, содержащий 7.5 мас.% цинка, подвергали окислению при температурах 1023, 1073 и 1173К.

Таблица 1.11 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк [59]

Состав сплавов, мас.%		Температура окисления	Истинная скорость окисления	Кажущаяся энергия активации окисления
Al	Zn	К	$K \cdot 10^{-6},$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	кДж/моль
100,0	0,0	1003	2,78	70,12
		1053	4,17	
		1103	5,83	
97,5	2,5	973	2,22	78,9
		1073	5,82	
95,0	5,0	973	5,0	84,13
		1023	6,67	
		1073	8,89	
92,5	7,5	1023	3,88	86,67
		1073	5,56	
		1123	12,50	
90,0	10,0	973	4,44	79,97
		1023	12,50	
		1073	13,53	
0,0	100	743	5,83	65,32
		793	9,16	
		1003	11,67	

Процесс окисление заканчивается к 25 минутам. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, приведенным от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K=g/s \cdot t$ составляет $3.88 \cdot 10^{-4}$, $5.56 \cdot 10^{-4}$ и

$12.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 1023, 1073 и 1173К. Кажущаяся энергия активации, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg-1/T$, составляет 86.67 кДж/моль [58, 59].

Кинетические кривые окисления сплава, содержащего 10 мас.% цинка, показывают увеличение скорости окисления и соответственно, уменьшение кажущейся энергии активации по сравнению с сплавами, содержащими до 7.5 мас.% цинка. Если истинная скорость окисления при 973К составляет $4.44 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при температурах 1023 и 1073К она равняется $12.50 \cdot 10^{-4}$ и $13.53 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно [58, 59].

По полученным результатам построены изохроны окисления сплавов, соответствующие 10 и 25 минутам процесса окисления сплавов системы Al-Zn, которые показывают, что при содержании цинка в сплавах до 7.5 мас.% при температуре до 1073К окисляемость уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации цинка и рост температуры приводит к увеличению скорости окисления алюминиево-цинковых сплавов [58, 59].

Для расшифровки продуктов окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк авторы [58, 59] применяли методы ИКС и РФА. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления свидетельствует, что плёнка, образующаяся на поверхности расплава, в основном состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксида сложного состава $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Сложный оксид- $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ образуется и над расплавом, содержащим 2.5 мас.% цинка, хотя основной фазой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растёт (таблица 1.12).

Оксид цинка ZnO (таблица 1.12) в продуктах окисления сплавов не обнаружен. При идентификации продуктов окисления сплавов системы алюминий-цинк методом ИКС, поглощений, относящихся к связям Zn-O, не обнаружено [58, 59].

Главным условием торможения процесса окисления является физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Во-первых, если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма металла

или сплава, то следует ожидать получения не сплошной и пористой плёнки.

Таблица 1.12 - Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы алюминий-цинк [59]

Состав сплавов, мас. %		Частоты ИК-спектров, см ⁻¹	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА
Al	Zn		
100.0	0.0	455, 470, 525, 650, 790, 1100	α -Al ₂ O ₃
		470, 525, 610, 650, 790, 1090	α -Al ₂ O ₃
97.5	2.5	430, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
92.5	7.5	455, 470, 490, 610, 650, 790, 1090	α -Al ₂ O ₃
		430, 570, 1050, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
90.0	10.0	170, 526, 610, 650, 810, 1090	α -Al ₂ O ₃
		430, 570, 1050, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
0.0	100.0	420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении цинк-алюминиевых сплавов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решётки или по границам зерен [60-62].

Наиболее существенное влияние на окисляемость сплавов Zn₅Al и Zn₅₅Al оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано при сравнении исследованных Zn-Al сплавов с ЩЗМ. Введение в цинк-алюминиевые сплавы ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) приводит к росту скорости окисления. Для каждого из рассмотренных элементов существует

определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает сильное влияние на окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al [63-67].

Для сравнения в таблицы 1.13 и 1.14 приведены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных ЩЗМ, бериллием и магнием заимствованные из работ [65, 68-72]. Видно, что значение кажущейся энергии активации уменьшается от бериллия к магнию и от кальция к барию. Данная зависимость подтверждается величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов, которые приведены на рисунке 1.3. Анализируя полученные данные можно отметить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находятся в зависимости от электронной структуры легирующих компонентов, кристаллической структуры сплавов, активностью компонентов сплавов, растворимостью легирующего компонента в исходном сплаве и других факторов. Добавки бериллия, магния и ЩЗМ <0.5 мас.% способствует росту удельной массы оксида с более низкими энергетическими затратами. Процесс взаимодействия сплавов с окислительным компонентом заканчивается к 25-30 минутам от начала процесса окисления.

Таблица 1.13 - Зависимость кажущейся энергии активации окисления твердого сплава Zn5Al от содержания бериллия, магния и щелочноземельных металлов

Содержание легирующих компонентов в сплаве Zn5Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль							
	Добавка, мас.%							
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
-	140.2	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3	26.7	19.4
Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4	23.2	16.9
Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0	-	-
Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5	-	-
Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2	-	-

Таблица 1.14 - Зависимость кажущейся энергии активации окисления твердого сплава Zn55Al от содержания бериллия, магния и щелочноземельных металлов

Содержание легирующих компонентов в сплаве Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль							
	Добавка, мас.%							
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
-	165.3	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9	60.4	47.0
Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7	52.2	41.5
Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2	-	-
Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5	-	-
Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4	-	-

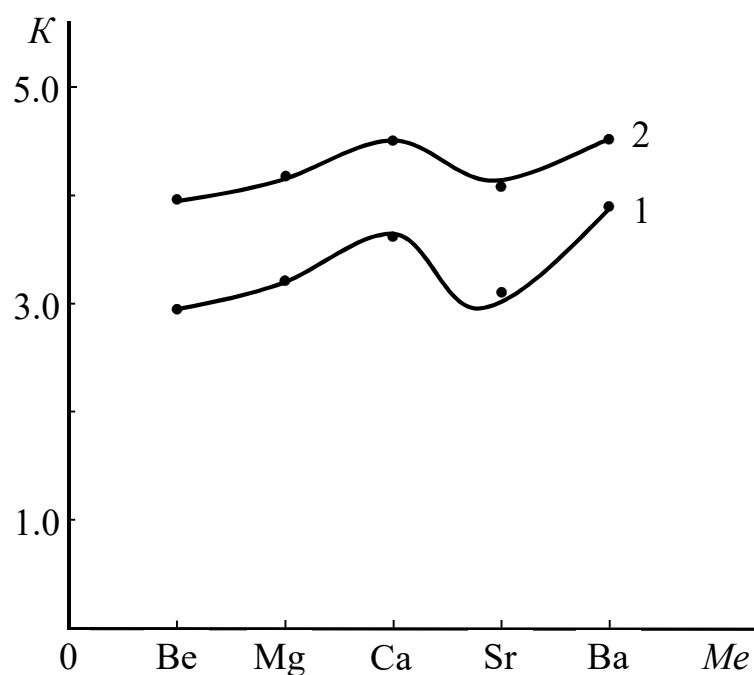


Рисунок 1.3 - Зависимости истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ (кг·м⁻²·сек⁻¹) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.005 мас.% элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы.

Анализируя данные [63-72] были получены следующие обобщения (таблицы 1.13, 1.14):

- окисление сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$ характеризуется сравнительно интенсивным и плавным повышением скорости окисления во времени. При этом образующиеся оксидные плёнки Al_2O_3 и ZnO имеют плохие защитные свойства в начальных стадиях, и по мере нарастания толщины оксидной плёнки процесс окисления замедляется, приобретая параболический характер. Видно, что скорость окисления этих сплавов зависит от температуры и состава (таблицы 1.13, 1.14);
- характерной особенностью кривых окисления сплавов является высота уровня, при котором начинает происходить замедление скорости процесса окисления, следовательно, минимальной высотой обладают цинк-алюминиевые сплавы, содержащие $0.005 \div 0.05$ мас.% бериллия. Окисление сплавов протекает по механизму тонких плёнок и уже при небольших толщинах начинают проявляться их защитные свойства, обусловленные минимальной концентрацией вакансий в образуемом слое, в котором происходит перенос окислителя к поверхности реагирования [53];
- установлено, что продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов ZnO , Al_2O_3 , BeO , MgO и сложных оксидов $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot BeO$ и $Al_2O_3 \cdot MgO$ [53];
- самые минимальные значения скорости окисления и величина энергии активации имеют сплавы $Zn5Al$ и $Zn55Al$ с бериллием, а максимальные – относятся к цинк-алюминиевым сплавам, содержащим барий. Сплавы, содержащие малые добавки ($0.005 \div 0.05\%$ Be, Sr и Mg), характеризуются низким значением истинной скорости окисления [53, 57].

Как известно, литейные сплавы Al-Zn были одним из первых алюминиевых сплавов, которые заменили сплавы Al-Cu и Al-Si. Электродный потенциал быстро снижается от обычной величины ($-0,8\%$) $\div$ ($-0,85V$) до $-1,0$ В у сплава Al-Zn (2%) и при дальнейшем увеличении легирования – до $-1,1V$, соответствующий чистому цинку. Ликвация цинка может привести к разбросу значений потенциала в пределах одного и того же сплава. Добавка Zn до $5 \div 6\%$ снижает коррозионную стойкость Al [1].

1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных пленках

на основе цинково-алюминиевых сплавов

Система $ZnO-Al_2O_3$. Частная система сложных бинарных систем, имеющих специальное значение для металлургического производства цинка, огнеупорные материалы, шлаки, латуни и т.д. [19]. Сведения о кристаллические фазы двойных оксидов системы $ZnO-Al_2O_3$ обобщены в таблице 1.15. Ориентировочная примерная диаграмма бинарной системы Al_2O_3-ZnO согласно [36] (рисунок 1.4).

Таблица 1.15 – Кристаллические фазы системы $ZnO-Al_2O_3$ [36]

Соединение	Плотность, г/см ³	Форма кристаллов	Nq	Np	2Vo°	Двуупре-ломление	Оптический знак	Цвет	Спайность	Погасание
ZnO	5.53 - 5.7	Призмы гексагональные	2.02	2.00	0	0.016	+	Красный	120	Прямое
ZnO·Al ₂ O ₃	4.58	Кубическая система, октаэдры	1.80	-	-	-	-	-	(III)	-

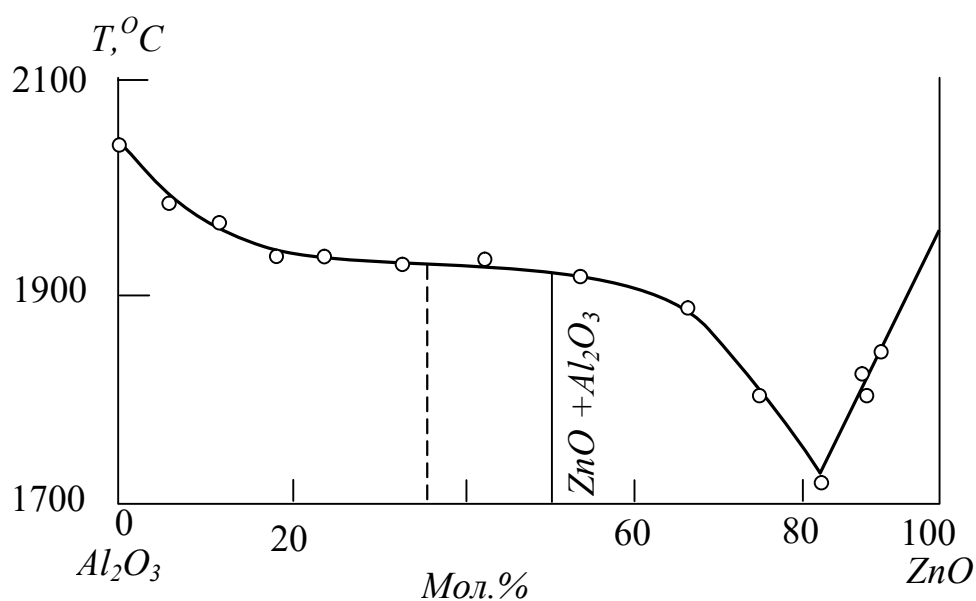


Рисунок 1.4 – Диаграмма фазовых равновесий системы $ZnO-Al_2O_3$ [36]

Исследователь в работе [86], нагревая шпинель ZnAl_2O_4 (при этом происходит испарение ZnO), получил новые богатые глиноземом соединения: $4\text{ZnO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ гексагональной сингонии; $6\text{ZnO} \cdot 94\text{Al}_2\text{O}_3$ моноклинной сингонии; $\text{ZnO} \cdot 99\text{Al}_2\text{O}_3$ моноклинной сингонии. Для шпинели установлена широкая область гомогенности (до состава $25\text{ZnO} \cdot 75\text{Al}_2\text{O}_3$).

По данным работ [60-62] галлий легко окисляется на воздухе. Окись галлия белого цвета и хорошо предохраняет металл от коррозии. Ее корродирует в щелочных и аммиачных растворах с выделением водорода.

На воздухе твердый индий устойчив, жидкий металл > температуры плавления окисляется с образованием In_2O_3 [60-62]. Компактный металл устойчив в воде и растворах щелочей, однако порошок или губчатый металл медленно окисляются в воде в присутствии растворенного кислорода.

Таллий на воздухе темнеет и становится похожим на свинец. В сухой воздухе, кислороде и азоте таллий не окисляется, а лишь тускнеет. При температуре 100°C окисление таллия идет быстро, а в расплавленном состоянии в кислороде сгорает. В присутствии влаги таллий окисляется воздухом, поэтому его сохраняют под глицерином или вазелиновым маслом. При 200°C медленно окисляется на воздухе. С повышением температуры окисление протекает гораздо быстрее. При обычной температуре на воздухе таллий за несколько недель покрывается толстым оксидным слоем [60-62].

Авторами [36] рентгенофазовым анализом исследовали продукты окисления твердых цинково-алюминиевых сплавов с некоторыми элементами периодической таблицы. Некоторые результаты на примере сплава Zn_{55}Al со скандием, церием, бериллием и стронцием показаны на рисунке 1.5. Сформировавшие оксидные слои на поверхности данных сплавов в результате окисления, как видно из штрихрентгенограммы, изображенной на рисунке состоят из смеси оксидов Al_2O_3 , ZnO , Sc_2O_3 , Ce_2O_3 , BeO , SrO , ZnAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$ (рисунок 1.5) [36].

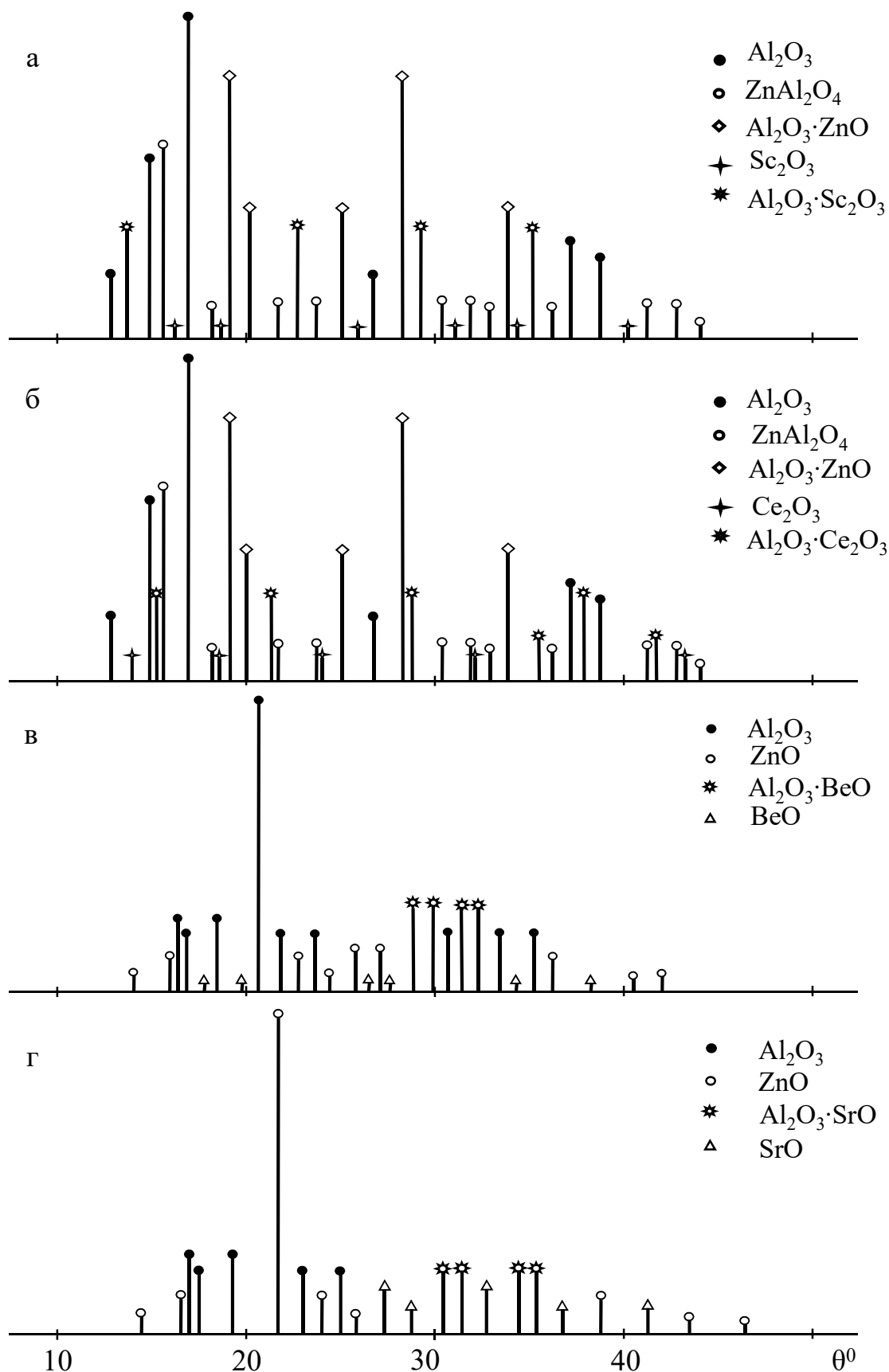


Рисунок 1.5 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{55}Al , содержащего по 0.05 мас.% скандий (а), церий (б), бериллий (в) и стронций (г) [36]

1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Изделия, конструкция и сооружения из металла составляют наиболее значительную и ценную часть основных производственных фондов любой промышленно развитой страны, и их защита от коррозии позволяет снизить экономические потери от коррозии и обеспечивает дальнейший технический прогресс. Знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают оценить те или иные возможности прогнозировать свойства сплавов и определить области их использования.

Химические элементы II и III группы периодической таблицы и сплавы с их участием находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Сплавы цинка и алюминия являются основой многих коррозионностойких сплавных протекторов и покрытий.

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства цинково-алюминиевых сплавов с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы, хотя эти сплавы также находят применение при разработке защитных покрытий стальных конструкций и изделий из них. Данные об анодном поведении и окисление сплава $Zn_{55}Al$ с элементами подгруппы галлия в литературе практически отсутствуют.

Расширение областей применения сплавных протекторов и покрытий на основе цинка и алюминия, особенно в различных агрессивных средах, требует систематических исследований анодных характеристики данных сплавов с участием ряд активных элементов периодической таблицы, с целью повышения коррозионной стойкости стальных материалов и изделий.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что экспериментальное исследование влияния добавок галлия, индия и таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Zn_{55}Al$ с целью повышения анодной устойчивости и коррозионностойкости стальных конструкций, изделий и сооружений в кислых, нейтральных и щелочных средах являются актуальной задачей и имеют фундаментальный и прикладной характер.

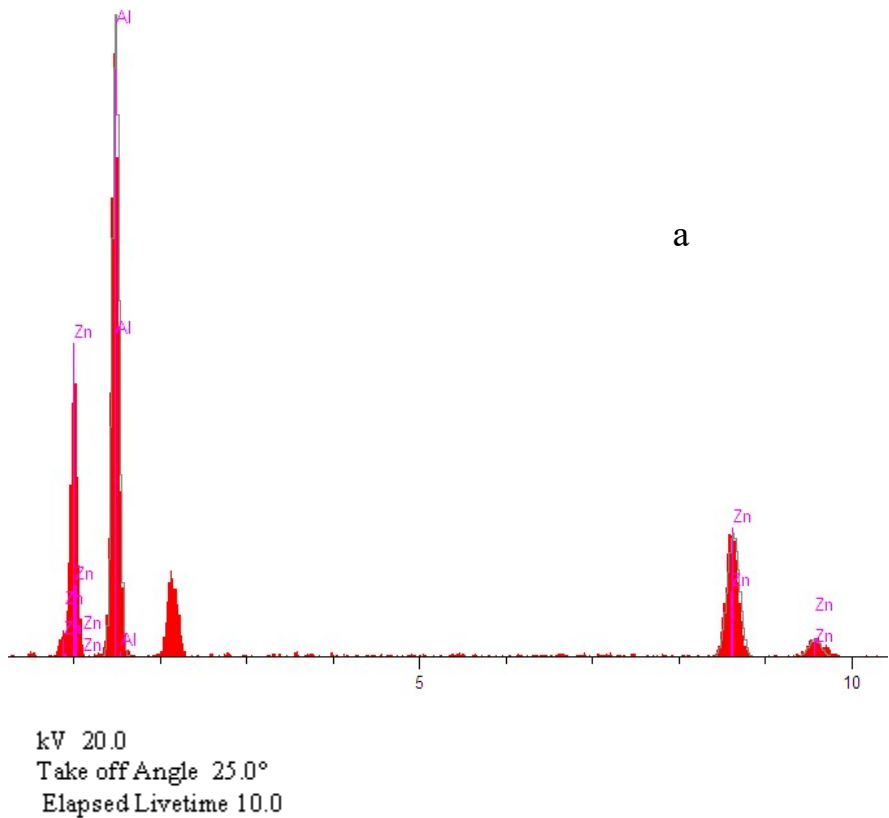
ГЛАВА 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

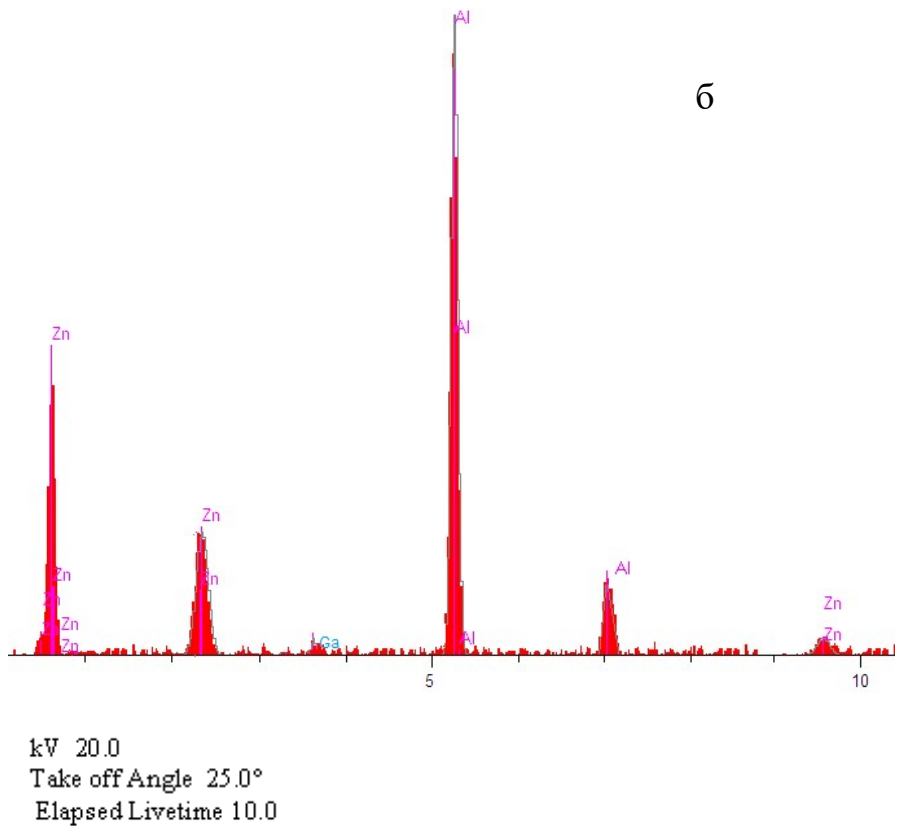
Основой разработки новых сплавов на основе цинка и алюминия, совершенствования технологии производства и улучшения их свойств является развитие фундаментальных научных металловедческих исследований наряду с решением технологических задач. Важной интерес к легированным сплавам, прежде всего, обусловлен возможностью значительного улучшения, а иногда принципиального изменения технологических свойств известных материалов.

В качестве исходного материала использовали цинк марки ХЧ(гранулированный), алюминий марки А7 и легирующих элементов марок Ga-00(галлий), In-00(индий) и Tl-00(таллий). Из указанных металлов были получены сплавы в корундовых тиглях, в печи электрического сопротивления, в интервале температур 650–750 °С. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. После выдержки до нескольких минут при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Элементный состав указанных сплавов контролировали микрорентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея), принцип работы которой описан в работах [87, 88].

Выборочно, как пример на рисунках 2.1 и 2.2 представлено поведение интенсивность рентгеноспектральной линии компонентов состава сплавов Zn55Al-Ga(In, Tl). Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают соответствия заданных и полученных составы синтезированных сплавов. Точность определения содержания легирующего компонента (Ga, In, Tl) сплава (Zn55Al) составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.

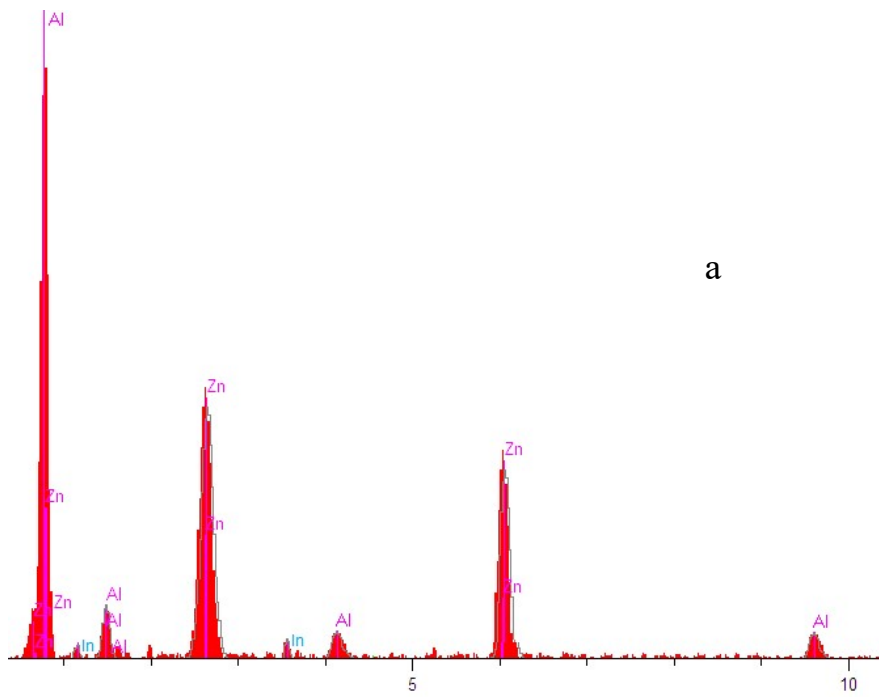


	Units				
	wt%	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line
		44.960	21.986	209.46	Ka Zn
		55.040	12.478	414.98	Ka Al
Total	wt%	100.000			



	Units				
	wt%	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line
		44.502	13.127	246.51	Ka Zn
		55.000	0.001	331.75	Ka Al
		0.498	1.432	13.74	Ga
Total	wt%	100.000			

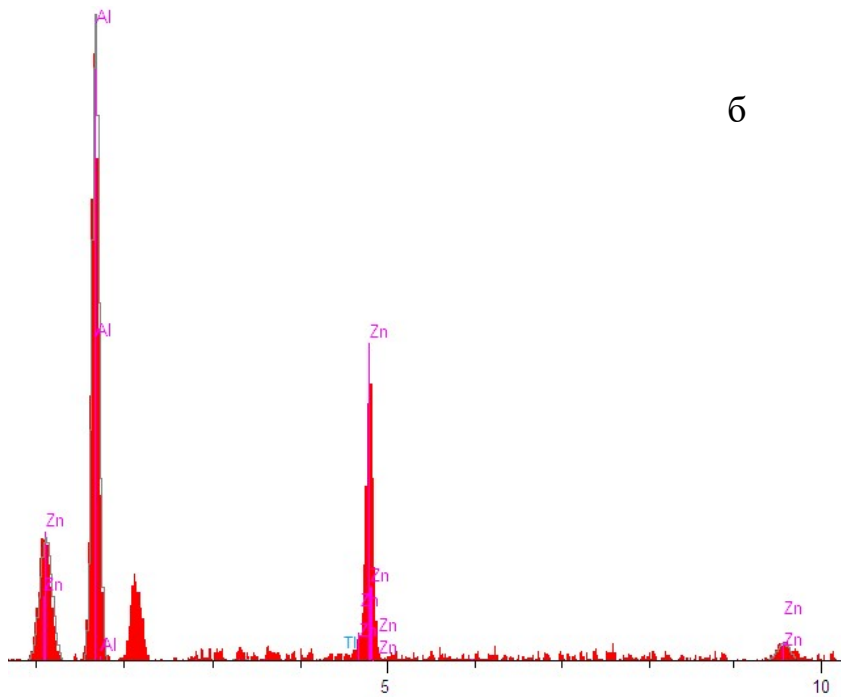
Рисунок 2.1 – Интенсивность рентгеноспектральной линии компонентов сплава Zn55Al (а), содержащего 0.5 мас.% галлий (б).



a

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	44.500	11.001	351.51	Kα	Zn
	wt%	55.000	0.001	385.75	Kα	Al
	wt%	0.500	0.001	9.58		In
Total	wt%	100.000				

kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0



b

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	44.503	14.220	389.04	Kα	Zn
	wt%	55.000	0.001	401.05	Kα	Al
	wt%	0.497	1.530	9.58		Tl
Total	wt%	100.000				

kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2 – Интенсивность рентгеноспектральной линии компонентов сплава Zn55Al, содержащего по 0.5 мас.% индий (а) и таллий (б).

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Ускоренные темпы развития большинства отраслей промышленности, разработка современных технологических процессов, протекающее в агрессивных средах, предъявляют к литейным и промышленным материалам на основе цинка и алюминия очень высокие требования. В процессе эксплуатации различных изделий из стали и сплавов, вследствие электрохимического или химического взаимодействия их с окружающей средой происходит, безусловно, коррозия. Следовательно, установление причин коррозионного разрушения позволяет правильно выбрать метод защиты стали и сплавов [5, 36].

Разнообразие условий среды требует использования массовых средств для определения коррозионной стойкости в случаях, как лабораторного исследования, так и практических испытаний. Результаты коррозионных испытаний должны дать возможность сделать заключение о коррозионном поведении того или иного металла или сплава в эксплуатационных и технологических условиях [36, 88].

Коррозионно-электрохимические методы, именно потенциостатические, применяют для изучения коррозии металлов и сплавов. При помощи этих методов удалось получить информацию столь большой ценности, что её смело можно отнести к наиболее существенным достижениям коррозионной науки. С применением данных методов стало возможным оценить роль электродного потенциала в поведении исследуемого сплава при пассивации и в пассивном состоянии. Оказалось, что зависимость скорости растворения от потенциала является важнейшей коррозионной характеристикой сплава, которая может быть использована как для предсказания его коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в заданных условиях [89-93].

Таким образом, потенциостатический метод используют при изучении анодного поведения и пассивации металлов и сплавов, определении энергии активации электрохимических реакций. Электродная реакция, протекающая в

стационарных условиях, может контролироваться не только электрохимическими или другими активационными стадиями, но и транспортировкой реагентов. В последнем случае получить надежные сведения о строении межфазной границы, о механизме и кинетике разряда также удастся с помощью потенциостатических методов исследования. При изучении зависимости электрохимических параметров, например потенциала или тока от времени, либо при измерении сдвига по фазе между перенапряжением и плотностью тока можно найти величины активных и емкостных элементов эквивалентной электрической схемы, характеризующие свойства электрохимической системы, например потенциостатические (задают программу t и регистрируют зависимость i от ϕ).

Сплавы для исследования получали в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ, в интервале температур 650–750 °С. Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм, нижняя часть, которых покрывалась коррозионностойким лаком, что позволяло во всех образцах исследовать одинаковую, подготовленную площадь поверхности сплава. Поскольку исходное состояние поверхности электрода во многих случаях сказывается на его коррозионно-электрохимическом поведении не менее сильно, чем составы сплава и электролита и другие основные условия эксперимента, что соответственно выбор способа предварительной подготовки поверхности исследуемого электрода является одним из решающих и отнюдь не простых факторов при потенциостатических и других электрохимических измерениях. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава Zn55Al, легированного галлием, индием и таллием проводилось в кислой 0.001н.(pH=3), 0.01н.(pH=2), 0.1н.(pH=1) HCl, нейтральной 0.03-, 0.3- и 3%-ный NaCl (pH=7) и щелочной 0.001н.(pH=10), 0.01н.(pH=11), 0.1н.(pH=12) NaOH средах, при скорости развёртки потенциала $v=2\text{мВ/с}$ на потенциостате ПИ-50.1.1 по методике,

описанной в работах [5, 36, 94]. Схематическое изображение последовательности операций по снятию полной поляризационной кривой на примере сплава Zn55Al с 0.1 мас.% галлием представлено на рисунке 2.3.

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рисунок 2.3, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1400 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава (рисунок 2.3, кривые II, III). Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении (рисунок 2.3, кривая IV), получив потенциодинамические поляризационные кривые вышеуказанных сплавов (рисунок 2.3), далее по кривым определяли электрохимические потенциалы исследуемых сплавов. Экстраполяция катодных кривых проводилась до потенциала $-1.400 \div -1.600$ В. Плотности тока коррозии сплавов определяли по катодной кривой с учётом наклона тафелевской прямой (b_k) [36, 94].

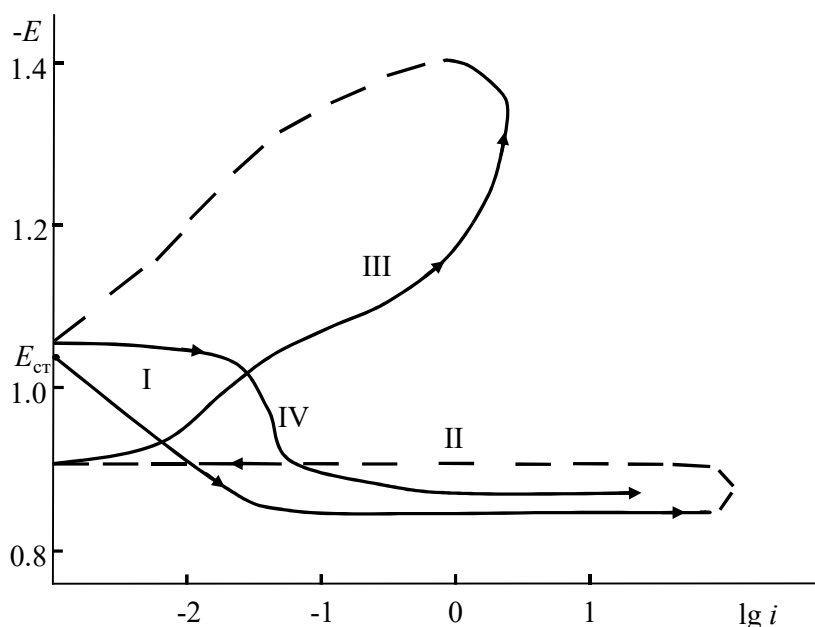


Рисунок 2.3 - Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn0.5Al, содержащего 1.0 мас.% галлия, в среде 3%-ного электролита NaCl. E – потенциал (В), i – плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

2.3. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного галлием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH [95-97]

Механизм действия легирующих элементов на анодные свойства цинка и его сплавов различен, и не всегда возможно без экспериментальных данных определить, какой из механизмов является преобладающим. Известно, что на поверхности цинка и его сплавах фазовый защитный слой достигает значительной толщины, который и становится электродный потенциал определяющей электрохимической системой по отношению к компонентам электролита, участвующим в электродных процессах.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава Zn55Al с различным содержанием галлия проводилось в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) в кислых (электролит-HCl), нейтральных (электролит-NaCl) и щелочных (электролит-NaOH) средах, при различных значениях pH среды. Результаты исследования показывают, что бестоковый ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) потенциал коррозии, как для исходного сплава Zn55Al, так и для легированных галлием сплавов, во времени смещается в положительную область по мере выдержки в электролитах HCl, NaOH и NaCl различной концентрации. Зафиксировано, что формирование защитного оксидного слоя завершается к 30 минут от начала погружения образцы сплавов в различных электролитах, и слабо зависит от их химического состава. С ростом концентрации галлия в сплаве Zn55Al наблюдается смещение потенциала свободной коррозии в положительную область значений, в пределах концентрации легирующего компонента 0.01-0.1 мас.%. Добавки 0.5 и 1.0 мас.% галлия способствуют смещению потенциала свободной коррозии исходного сплава в области отрицательных значений. Подобная зависимость наблюдается во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах. Если сравнить величины стационарного потенциала коррозии исходного сплава Zn55Al со сплавом, содержащим 0.1 мас.% галлия в различных средах, следует отметить, что величина указанного потенциала для исходного сплава составляет: -1.025; -1.055; -1.085 В (в кислой среде); -0.970; -1.000; -1.020 В (в

нейтральной среде) и -1.065; -1.100; -1.130 В (в щелочной среде), а для сплава Zn55Al с 0.1 мас.% галлием оно равняется: -0.921; -0.929; -0.926 В (в кислой среде); -0.926; -0.910; -0.911 В (в нейтральной среде) и -0.856; -0.868; -0.876 В. А в случае легированием сплава Zn55Al с более 0.5 мас.% галлием наблюдается смещение бестокового потенциала коррозии сплавов в отрицательную область (таблицы 2.1-2.3).

Таблица 2.1 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с галлием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	-	1.043	1.042	1.038	1.036	1.035	1.025	1.025	1.025
	0.01	0.976	0.975	0.974	0.961	0.957	0.951	0.951	0.951
	0.05	0.996	0.995	0.983	0.979	0.964	0.946	0.946	0.946
	0.1	0.955	0.954	0.941	0.939	0.937	0.921	0.921	0.921
	0.5	0.983	0.981	0.979	0.976	0.969	0.962	0.962	0.962
	1.0	1.031	1.029	1.027	1.024	1.018	0.994	0.994	0.994
0.03% NaCl	-	0.992	0.991	0.990	0.988	0.982	0.970	0.970	0.970
	0.01	0.960	0.959	0.957	0.954	0.952	0.951	0.951	0.951
	0.05	0.955	0.953	0.951	0.950	0.948	0.946	0.946	0.946
	0.1	0.940	0.936	0.934	0.930	0.927	0.926	0.926	0.926
	0.5	0.982	0.978	0.976	0.973	0.970	0.968	0.968	0.968
	1.0	0.998	0.996	0.993	0.991	0.989	0.988	0.988	0.988
0.001н. NaOH	-	1.075	1.074	1.074	1.069	1.063	1.065	1.065	1.065
	0.01	0.938	0.938	0.926	0.913	0.911	0.908	0.908	0.908
	0.05	0.895	0.895	0.889	0.889	0.888	0.886	0.886	0.886
	0.1	0.895	0.894	0.880	0.879	0.862	0.856	0.856	0.856
	0.5	0.945	0.945	0.941	0.934	0.930	0.921	0.921	0.921
	1.0	1.000	0.998	0.996	0.993	0.987	0.985	0.985	0.985

Таблица 2.2 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с галлием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	-	1.082	1.080	1.077	1.074	1.070	1.055	1.055	1.055
	0.01	1.038	1.037	1.036	1.025	1.020	0.963	0.963	0.963
	0.05	0.985	0.984	0.984	0.982	0.980	0.952	0.952	0.952
	0.1	0.978	0.978	0.975	0.962	0.959	0.929	0.929	0.929
	0.5	1.035	1.034	1.030	1.024	1.019	0.971	0.971	0.971
	1.0	1.053	1.052	1.050	1.046	1.041	1.006	1.006	1.006
0.3% NaCl	-	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.000	1.000	1.000
	0.01	0.997	0.995	0.993	0.988	0.985	0.946	0.946	0.946
	0.05	0.983	0.982	0.980	0.978	0.976	0.936	0.936	0.936
	0.1	0.965	0.961	0.960	0.957	0.954	0.910	0.910	0.910
	0.5	1.015	1.011	1.006	1.000	0.996	0.963	0.963	0.963
	1.0	1.022	1.020	1.018	1.016	1.016	0.984	0.984	0.984
0.01н. NaOH	-	1.114	1.114	1.109	1.108	1.101	1.100	1.100	1.100
	0.01	1.022	1.022	1.020	1.019	1.019	0.923	0.923	0.923
	0.05	1.111	1.109	1.108	1.100	0.996	0.904	0.904	0.904
	0.1	0.988	0.986	0.984	0.980	0.979	0.868	0.868	0.868
	0.5	1.028	1.026	1.023	1.023	1.022	0.934	0.934	0.934
	1.0	1.056	1.053	1.051	1.049	1.049	0.949	0.949	0.949

Анодные ветви поляризационных кривых легированных галлием сплава Zn55Al в различных средах электролитов HCl, NaCl и NaOH (рисунок 2.4) показывают, что потенциодинамические кривые, относящиеся к легированным сплавам галлием располагаются левее кривой базового сплава Zn55Al, то есть скорость анодного растворения сплавов несколько меньше, чем у базового сплава в начальном этапе растворения, в различных средах.

Положительное действие галлия на анодные свойства сплава Zn55Al не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами коррозии. Стойкость данного сплава также зависит от изменения и модифицирования его структуры при легировании третьим компонентом.

Таблица 2.3 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с галлием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	-	1.108	1.105	1.100	1.098	1.091	1.085	1.085	1.085
	0.01	1.051	1.045	1.40	1.032	1.024	0.975	0.975	0.975
	0.05	0.980	0.980	0.969	0.967	0.965	0.964	0.964	0.964
	0.1	0.976	0.975	0.974	0.972	0.971	0.936	0.936	0.936
	0.5	1.038	1.036	1.036	1.030	1.024	0.989	0.989	0.989
	1.0	1.042	1.041	1.034	1.030	1.027	1.021	1.021	1.021
3% NaCl	-	1.041	1.040	1.037	1.032	1.027	1.020	1.020	1.020
	0.01	1.024	1.020	1.015	1.010	1.004	0.941	0.941	0.941
	0.05	1.010	1.008	1.006	1.004	0.997	0.931	0.931	0.931
	0.1	1.004	1.000	0.995	0.982	0.978	0.911	0.911	0.911
	0.5	1.032	1.028	1.023	1.020	1.019	0.958	0.958	0.958
	1.0	1.048	1.045	1.043	1.042	1.040	1.037	1.037	1.037
0.1н. NaOH	-	1.139	1.139	1.136	1.135	1.132	1.130	1.130	1.130
	0.01	1.066	1.065	1.065	1.060	1.054	0.944	0.944	0.944
	0.05	1.020	1.020	1.018	1.018	1.017	0.912	0.912	0.912
	0.1	1.015	1.014	1.014	1.009	1.007	0.876	0.876	0.876
	0.5	1.082	1.080	1.080	1.079	1.079	0.949	0.949	0.949
	1.0	1.096	1.096	1.091	1.090	1.090	0.970	0.970	0.970

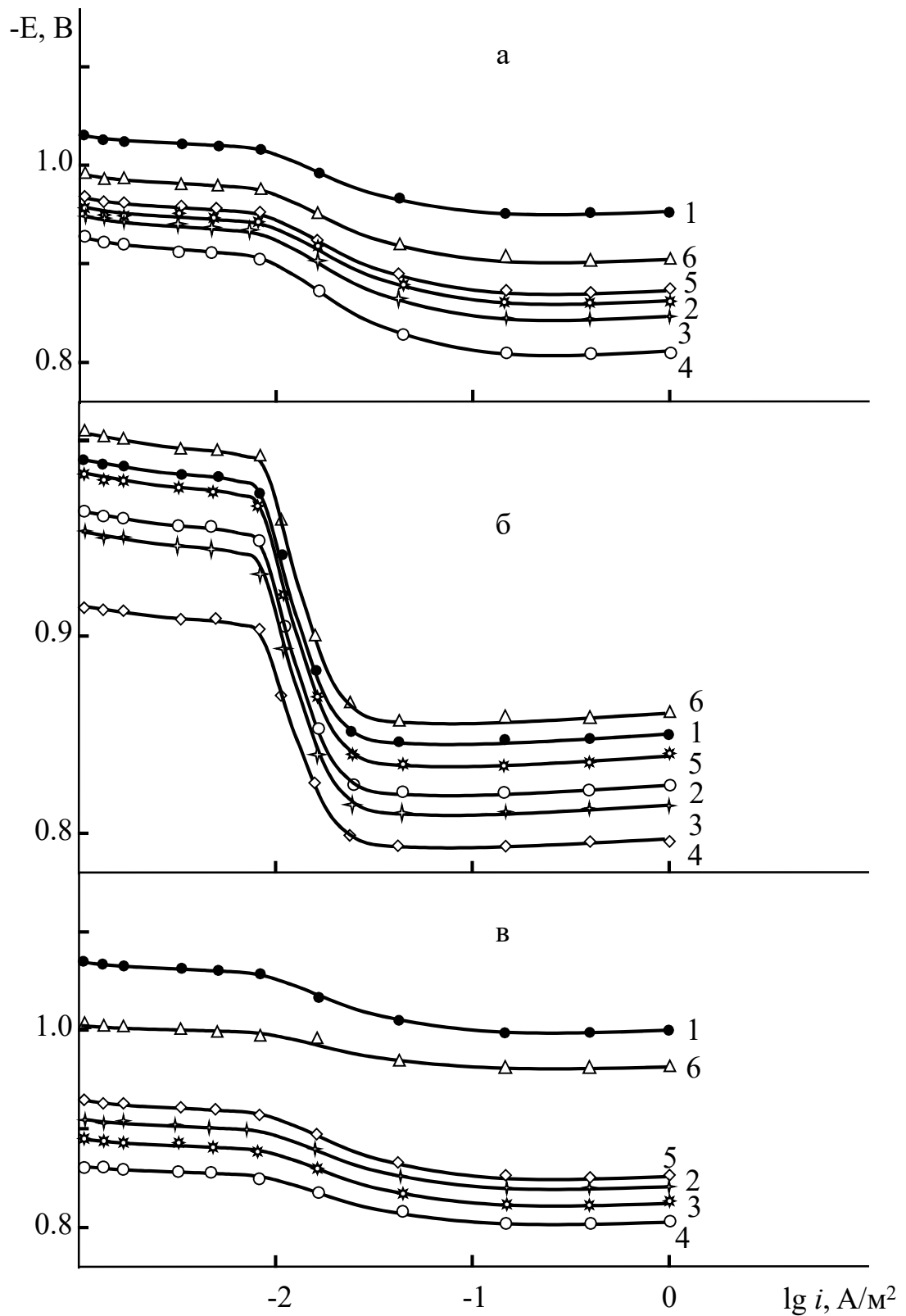


Рисунок 2.4 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) сплава Zn55Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

Легирование сплава Zn55Al галлием в пределах концентрации (0.01-0.1 мас.%) способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область. При повышении концентрации легирующего компонента (более 0.5%) в сплаве Zn55Al наблюдается сдвиг данных потенциалов в область отрицательных значений (таблицы 2.4-2.6).

Таблица 2.4 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного галлием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.389
	0.01	0.951	0.952	0.861	0.868	0.021	0.163
	0.05	0.946	0.945	0.846	0.856	0.018	0.140
	0.1	0.921	0.927	0.816	0.825	0.016	0.124
	0.5	0.962	0.967	0.871	0.881	0.023	0.178
	1.0	0.994	0.997	0.904	0.908	0.036	0.280
0.03% NaCl	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.233
	0.01	0.951	0.967	0.826	0.836	0.018	0.140
	0.05	0.946	0.957	0.816	0.828	0.012	0.093
	0.1	0.926	0.917	0.796	0.807	0.010	0.077
	0.5	0.968	0.987	0.841	0.859	0.019	0.147
	1.0	0.988	1.007	0.861	0.880	0.021	0.163
0.001н. NaOH	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.428
	0.01	0.908	0.912	0.842	0.843	0.021	0.163
	0.05	0.886	0.892	0.828	0.838	0.020	0.155
	0.1	0.856	0.862	0.808	0.814	0.017	0.132
	0.5	0.921	0.932	0.856	0.864	0.022	0.171
	1.0	0.985	1.002	0.961	0.966	0.025	0.194

Таблица 2.5 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного галлием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.01н. HCl	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.466
	0.01	0.963	0.963	0.866	0.880	0.022	0.171
	0.05	0.952	0.953	0.851	0.867	0.020	0.155
	0.1	0.929	0.932	0.821	0.831	0.019	0.147
	0.5	0.971	0.987	0.876	0.888	0.025	0.194
	1.0	1.006	1.007	0.911	0.927	0.038	0.295
0.3% NaCl	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.256
	0.01	0.946	0.962	0.821	0.839	0.019	0.147
	0.05	0.936	0.952	0.811	0.820	0.016	0.124
	0.1	0.910	0.912	0.791	0.807	0.013	0.101
	0.5	0.963	0.982	0.836	0.852	0.020	0.155
	1.0	0.984	1.002	0.856	0.864	0.022	0.171
0.01н. NaOH	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.583
	0.01	0.923	0.927	0.864	0.869	0.023	0.178
	0.05	0.904	0.907	0.838	0.853	0.022	0.171
	0.1	0.868	0.869	0.759	0.780	0.019	0.147
	0.5	0.934	0.937	0.876	0.885	0.026	0.202
	1.0	0.949	0.952	0.953	0.958	0.027	0.210

Изменений электрохимических потенциалов от состава тройных сплавов имея экстремального характера, соответствует установленным значениям. Потенциалы коррозии сплавов незначительно отличаются друг от друга. Данная зависимость имеет место в кислых, нейтральных и щелочных средах (таблицы 2.4-2.6).

Таблица 2.6 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного галлием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Ga в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.1н. HCl	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.606
	0.01	0.975	0.977	0.876	0.888	0.028	0.217
	0.05	0.964	0.967	0.861	0.873	0.027	0.210
	0.1	0.936	0.937	0.831	0.838	0.026	0.202
	0.5	0.989	0.992	0.881	0.896	0.030	0.233
	1.0	1.021	1.027	0.916	0.938	0.046	0.357
3% NaCl	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.287
	0.01	0.941	0.957	0.816	0.834	0.023	0.178
	0.05	0.931	0.947	0.806	0.819	0.020	0.155
	0.1	0.911	0.917	0.786	0.806	0.017	0.132
	0.5	0.958	0.977	0.831	0.846	0.024	0.186
	1.0	1.037	1.049	0.870	0.883	0.026	0.202
0.1н. NaOH	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.739
	0.01	0.944	0.957	0.876	0.883	0.028	0.217
	0.05	0.912	0.922	0.856	0.869	0.027	0.210
	0.1	0.876	0.885	0.766	0.783	0.024	0.186
	0.5	0.949	0.955	0.897	0.903	0.030	0.233
	1.0	0.970	0.967	0.913	0.918	0.034	0.264

Из рисунка 2.5 видно, что в зависимости от pH среды с ростом концентрации легирующей добавки (Ga) наблюдается снижение скорости коррозии базового сплава (Zn55Al), то есть легированные сплавы по коррозионной устойчивости превосходят исходного сплава почти в 2-4 раза. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости

коррозии сплавов, так как видно, что наименьшее скорости коррозии соответствует сплаву содержащего 0.1 мас.% в электролите 0.03%-ного NaCl. Следовательно, можно констатировать, что добавки галлия в диапазоне изученной концентрации улучшают показатель анодной устойчивости сплава Zn55Al (рисунок 2.5).

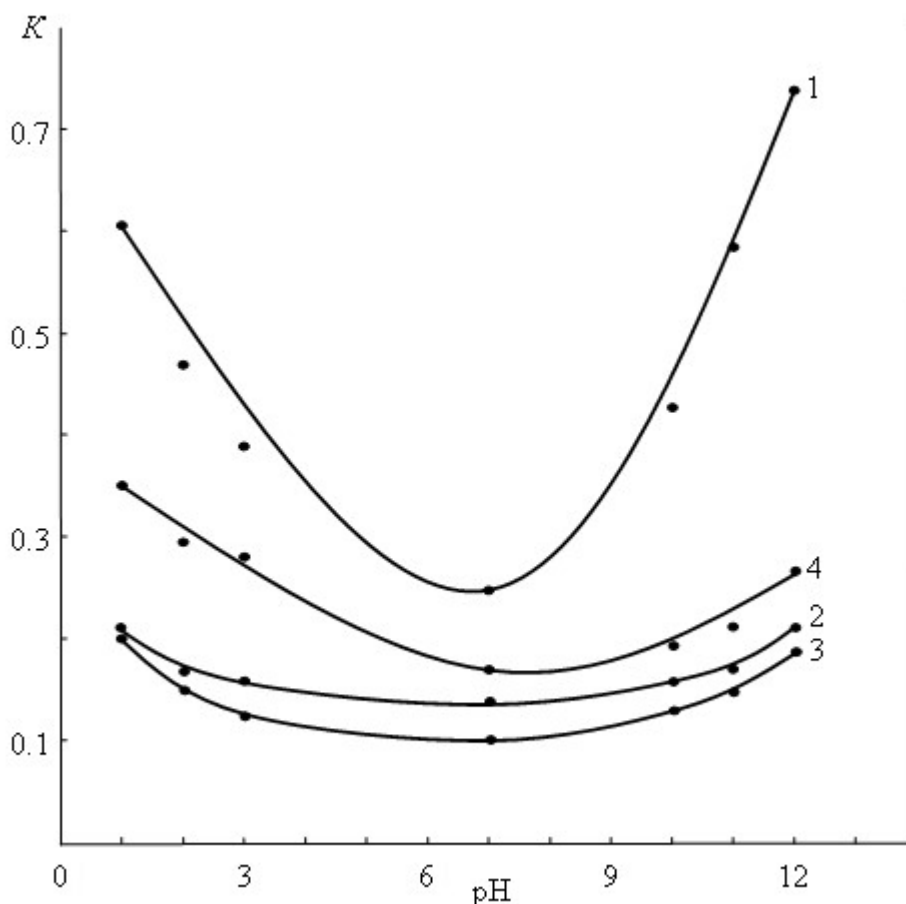


Рисунок 2.5 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) галлия от pH среды.

В целом, показано эффективное влияние добавок галлия на анодные характеристики сплава Zn55Al и установлена перспективность легирования его галлием в пределах концентрации 0.01-0.1 мас.% (скорость коррозии сплавов меньше в 2-3 раза). Разработанные составы новых анодных сплавных покрытий могут использоваться для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций.

2.4. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного индием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH [98, 99]

Сильное влияние на коррозионно-электрохимическое поведение базового сплава Zn55Al как в условиях анодной поляризации, так и в её отсутствие оказывают p – элементы, в данном случае рассеянные редкие металлы, которые имеют близкие к цинку и алюминию параметры решётки, а также образуют в сплавы с ним твёрдые растворы и промежуточные фазы. В отсутствие внешней поляризации коррозия сплавов определяется химическими и электрохимическими свойствами компонентов, их продуктами взаимодействия с раствором и структурой сплавов. По отношению к железу и стали легированных цинк-алюминиевых сплавов элементами подгруппы галлия являются анодной составляющей, так галлий, индий и таллий имеют более электроотрицательные электродные потенциалы, чем у сплава с цинком и алюминием. Поэтому, с целью разработки анодных защитных покрытий и протекторов на основе сплава Zn55Al и улучшения их коррозионностойкости, в настоящей работы использованы легирующий компонент из активных металлов, в частности металлический индий.

Изменение потенциала свободной коррозии исследованных сплавов во времени, в различных средах представлены в таблицах 2.7-2.9. Наблюдается для сплава Zn55Al, и легированных сплавов с различным содержанием индия наблюдается смещение потенциала $E_{\text{св.корр.}}$ в положительную область значений по мере выдержки в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации. Наибольший сдвиг величины указанного потенциала происходит впервые 5-15 минут от начала погружения образцы сплавов в электролите, что свидетельствует о динамике формирования защитного оксидного слоя на поверхности образцов, которые завершается к 30 минут после погружения электрода (исследуемых образцы сплавов) в электролит. Потенциал свободной коррозии сплавов смещается как в положительную, так и в отрицательную область, то есть при диапазоне изученной концентрации 0.01-0.1 мас.% и 0.5-1.0 мас.% легирующего компонента, соответственно

наблюдается монотонное повышение и снижение величины потенциала свободной коррозии сплавов во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах. Например, чем ниже концентрация хлорид и гидроксид-ионов в используемых электролитах, тем меньшее содержание индия необходимо затратить для достижения коррозионностойкости сплава Zn55Al против питтинговой коррозии (таблицы 2.7-2.9).

Таблица 2.7 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с индием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	-	1.043	1.042	1.038	1.036	1.035	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.031	1.031	1.030	1.021	1.014	1.008	1.008	1.008
	0.05	0.998	0.997	0.997	0.988	0.981	0.973	0.973	0.973
	0.1	0.962	0.960	0.960	0.952	0.945	0.940	0.940	0.940
	0.5	1.031	1.030	1.028	1.021	1.016	1.013	1.013	1.013
	1.0	1.041	1.041	1.039	1.031	1.027	1.020	1.020	1.020
0.03% NaCl	-	0.992	0.991	0.990	0.988	0.982	0.970	0.970	0.970
	0.01	0.987	0.987	0.986	0.984	0.981	0.970	0.970	0.970
	0.05	0.981	0.980	0.980	0.973	0.970	0.965	0.965	0.965
	0.1	0.954	0.953	0.952	0.948	0.942	0.939	0.939	0.939
	0.5	1.000	1.000	0.998	0.994	0.987	0.983	0.983	0.983
	1.0	1.021	1.020	1.020	1.016	1.011	1.005	1.005	1.005
0.001н. NaOH	-	1.075	1.074	1.074	1.069	1.063	1.065	1.065	1.065
	0.01	1.026	1.025	1.025	1.023	1.021	1.017	1.017	1.017
	0.05	1.012	1.012	1.010	1.002	0.996	0.990	0.990	0.990
	0.1	0.995	0.994	0.993	0.985	0.979	0.976	0.976	0.976
	0.5	1.042	1.042	1.040	1.034	1.023	1.020	1.020	1.020
	1.0	1.068	1.068	1.066	1.052	1.049	1.045	1.045	1.045

Таблица 2.8 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с индием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	-	1.082	1.080	1.077	1.074	1.070	1.055	1.055	1.055
	0.01	1.051	1.050	1.048	1.033	1.029	1.020	1.020	1.020
	0.05	1.000	1.000	0.997	0.991	0.990	0.985	0.985	0.985
	0.1	0.964	0.963	0.962	0.954	0.950	0.945	0.945	0.945
	0.5	1.043	1.041	1.041	1.036	1.031	1.028	1.028	1.028
	1.0	1.076	1.076	1.075	1.069	1.061	1.050	1.050	1.050
0.3% NaCl	-	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.000	1.000	1.000
	0.01	0.995	0.994	0.993	0.989	0.981	0.975	0.975	0.975
	0.05	0.990	0.988	0.986	0.980	0.972	0.970	0.970	0.970
	0.1	0.965	0.965	0.963	0.961	0.955	0.944	0.944	0.944
	0.5	1.009	1.008	1.008	1.002	0.995	0.989	0.989	0.989
	1.0	1.031	1.031	1.029	1.022	1.015	1.010	1.010	1.010
0.01н. NaOH	-	1.114	1.114	1.109	1.108	1.101	1.100	1.100	1.100
	0.01	1.044	1.043	1.043	1.031	1.028	1.027	1.027	1.027
	0.05	1.019	1.018	1.018	1.011	1.007	1.002	1.002	1.002
	0.1	1.008	1.008	1.007	1.003	0.997	0.985	0.985	0.985
	0.5	1.056	1.055	1.052	1.047	1.041	1.033	1.033	1.033
	1.0	1.071	1.071	1.070	1.063	1.054	1.048	1.048	1.048

Анодные ветви потенциодинамических кривых исследуемых легированных индием сплавов имеют как активную область растворения, так и пассивное состояние на поляризационной кривой, что в целом характеризует их коррозионностойкости в различных исследуемых средах. При легировании сплава Zn55Al индием различной концентрации $E_{\text{реп.}}$ сплавов не всегда определима, но замечен незначительный сдвиг в

отрицательную область. Потенциалы $E_{\text{св.кор.}}$ и $E_{\text{п.о.}}$ являются важными критериями в оценке устойчивости исследуемого сплава к питтинговой коррозии. Из анодных поляризационных кривых определялись электрохимические потенциалы, характеризующие анодного поведения исследованных сплавов (рисунок 2.6, таблицы 2.10-2.12).

Таблица 2.9 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al с индием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	-	1.108	1.105	1.100	1.098	1.091	1.085	1.085	1.085
	0.01	1.052	1.051	1.050	1.043	1.037	1.033	1.033	1.033
	0.05	1.012	1.011	1.011	1.003	0.998	0.993	0.993	0.993
	0.1	0.972	0.972	0.972	0.965	0.961	0.956	0.956	0.956
	0.5	1.063	1.062	1.060	1.057	1.051	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.072	1.072	1.070	1.064	1.057	1.050	1.050	1.050
3% NaCl	-	1.041	1.040	1.037	1.032	1.027	1.020	1.020	1.020
	0.01	0.998	0.997	0.995	0.990	0.984	0.980	0.980	0.980
	0.05	0.992	0.992	0.990	0.986	0.980	0.975	0.975	0.975
	0.1	0.972	0.972	0.971	0.968	0.962	0.950	0.950	0.950
	0.5	1.011	1.010	1.008	1.001	0.997	0.994	0.994	0.994
	1.0	1.038	1.038	1.036	1.022	1.019	1.015	1.015	1.015
0.1н. NaOH	-	1.139	1.139	1.136	1.135	1.132	1.130	1.130	1.130
	0.01	1.062	1.062	1.060	1.051	1.047	1.043	1.043	1.043
	0.05	1.043	1.042	1.042	1.034	1.029	1.023	1.023	1.023
	0.1	1.018	1.018	1.016	0.011	0.007	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.078	1.076	1.076	1.067	1.061	1.057	1.057	1.057
	1.0	1.093	1.093	1.090	1.088	1.082	1.070	1.070	1.070

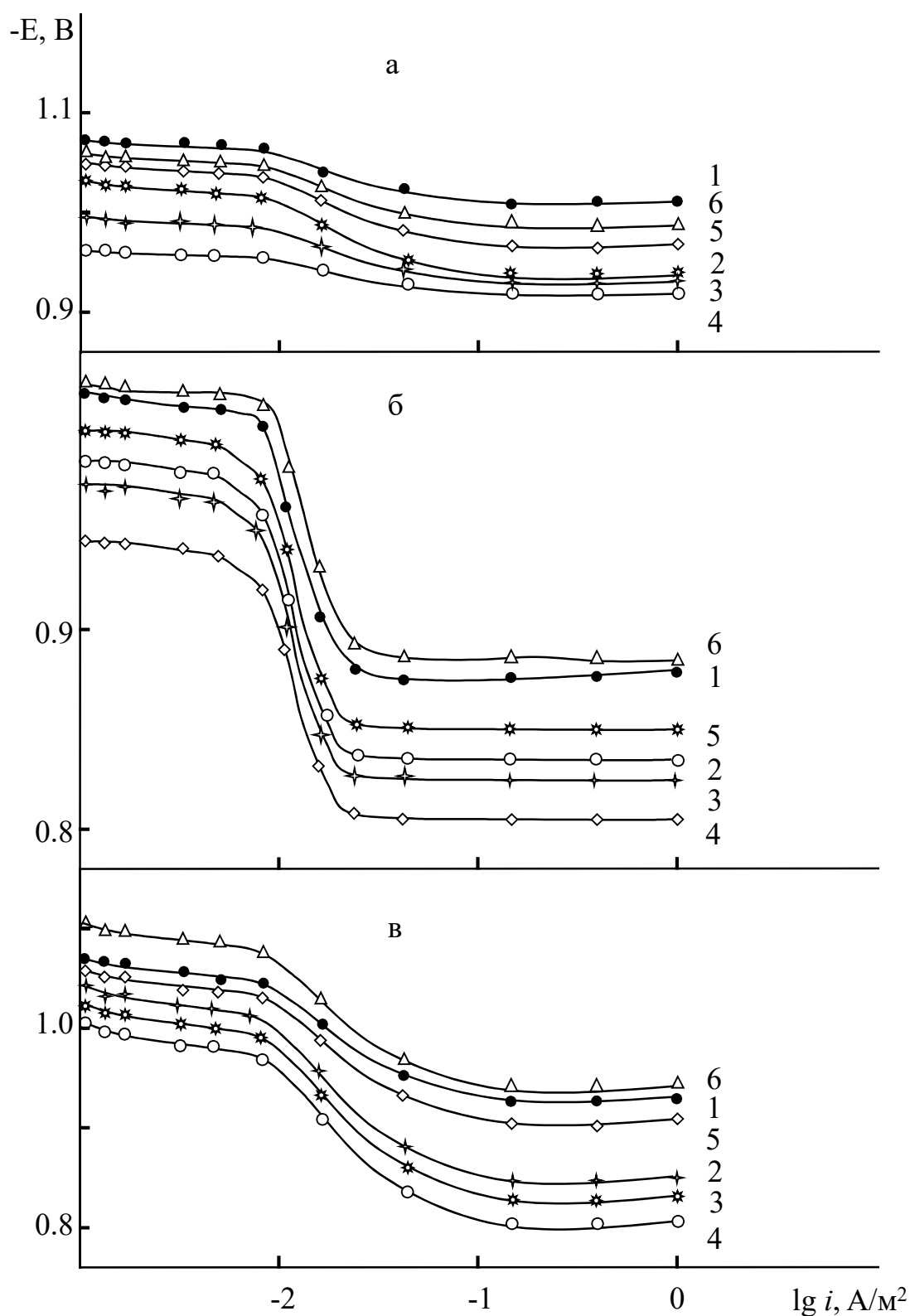


Рисунок 2.6 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с) сплава Zn55Al (1), содержащего индий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6) в средах электролитов 0.1н HCl (а), 3% NaCl (б) и 0.1н NaOH (в).

Таблица 2.10 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного индием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.389
	0.01	1.008	1.012	0.942	0.956	0.039	0.303
	0.05	0.973	0.972	0.927	0.939	0.036	0.280
	0.1	0.940	0.944	0.902	0.913	0.035	0.272
	0.5	1.013	1.017	0.917	0.923	0.045	0.350
	1.0	1.020	1.027	0.952	0.960	0.047	0.365
0.03% NaCl	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.233
	0.01	0.970	0.987	0.837	0.851	0.019	0.147
	0.05	0.965	0.977	0.827	0.834	0.013	0.101
	0.1	0.939	0.947	0.807	0.816	0.011	0.077
	0.5	0.983	1.002	0.852	0.869	0.020	0.155
	1.0	1.005	1.025	0.887	0.901	0.022	0.171
0.001н. NaOH	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.428
	0.01	1.017	1.022	1.007	1.010	0.056	0.435
	0.05	0.990	0.997	0.817	0.825	0.053	0.412
	0.1	0.976	0.982	0.792	0.799	0.050	0.389
	0.5	1.020	1.027	0.842	0.851	0.058	0.451
	1.0	1.045	1.049	0.887	0.894	0.063	0.490

Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходного сплава Zn55Al с ростом концентрации индия в изученном диапазоне, особенно при легировании исходного сплава 0.01-0.1 мас.% индием смещаются в положительную область. Добавки более 0.5 мас.% In в сплаве Zn55Al несколько смещают указанные электрохимические потенциалы в

отрицательную сторону. Однако их значение находится положительнее по сравнению с установленным значением для исходного сплава, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах. Вышеописанное подтверждается характером расположения анодных кривых исследованных сплавов, в области плотности тока коррозии (таблицы 2.10-2.12, рисунок 2.6).

Таблица 2.11 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного индием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.01н. HCl	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.466
	0.01	1.020	1.022	0.932	0.944	0.040	0.311
	0.05	0.985	0.989	0.922	0.932	0.038	0.295
	0.1	0.945	0.952	0.907	0.916	0.036	0.280
	0.5	1.028	1.032	0.957	0.971	0.046	0.357
	1.0	1.050	1.057	0.962	0.978	0.049	0.381
0.3% NaCl	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.256
	0.01	0.975	0.992	0.842	0.856	0.020	0.155
	0.05	0.970	0.982	0.832	0.849	0.017	0.132
	0.1	0.944	0.952	0.812	0.821	0.014	0.108
	0.5	0.989	1.007	0.857	0.863	0.021	0.163
	1.0	1.010	1.022	0.882	0.902	0.024	0.186
0.01н. NaOH	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.583
	0.01	1.027	1.032	0.852	0.863	0.060	0.466
	0.05	1.002	1.007	0.822	0.840	0.054	0.420
	0.1	0.985	0.987	0.797	0.808	0.052	0.404
	0.5	1.033	1.037	0.892	0.899	0.064	0.497
	1.0	1.048	1.052	1.012	1.016	0.065	0.505

Таблица 2.12 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного индием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки In в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$
0.1н. HCl	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.606
	0.01	1.033	1.040	0.937	0.948	0.044	0.342
	0.05	0.993	0.999	0.932	0.944	0.043	0.334
	0.1	0.956	0.962	0.922	0.928	0.042	0.326
	0.5	1.045	1.052	0.967	0.975	0.048	0.373
	1.0	1.050	1.060	0.990	0.999	0.052	0.404
3% NaCl	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.287
	0.01	0.980	0.997	0.847	0.863	0.037	0.287
	0.05	0.975	0.987	0.837	0.848	0.021	0.163
	0.1	0.950	0.957	0.817	0.827	0.018	0.140
	0.5	0.994	1.012	0.862	0.879	0.025	0.194
	1.0	1.015	1.027	0.887	0.900	0.027	0.210
0.1н. NaOH	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.739
	0.01	1.043	1.047	0.857	0.868	0.062	0.482
	0.05	1.023	1.030	0.835	0.852	0.061	0.474
	0.1	1.000	1.007	0.814	0.826	0.056	0.435
	0.5	1.057	1.062	0.905	0.912	0.067	0.521
	1.0	1.070	1.077	0.929	0.937	0.068	0.529

Из рисунка 2.7 видно, что при различных значениях pH среды и с ростом концентрации легирующей добавки (индия) наблюдается снижение скорости коррозии исходного сплава Zn55Al до 3 раза, то есть легированные сплавы по коррозионной устойчивости превосходят исходного сплава.

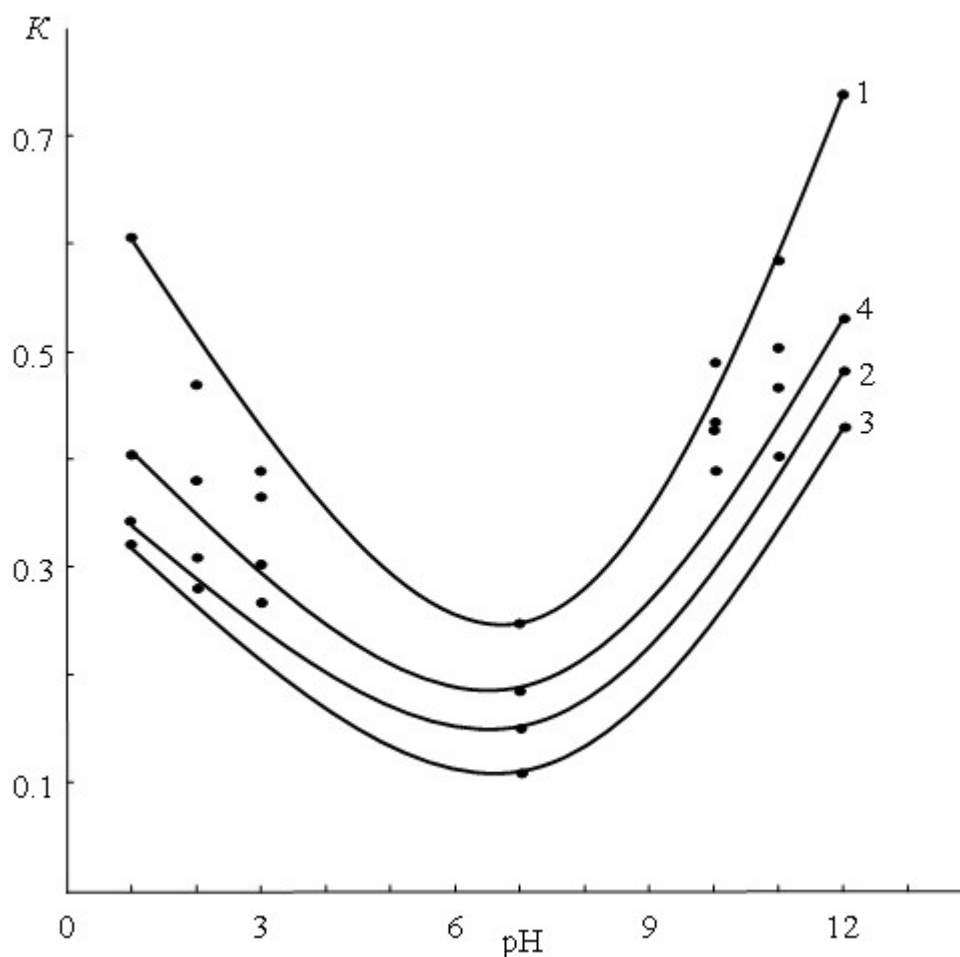


Рисунок 2.7 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) индия от pH среды.

В целом, легирование сплава Zn55Al индием показало, что их взаимное влияние проявляется не однозначно. Легирующий эффект индия (в диапазоне 0.01-0.1 мас.%) к сплаву Zn55Al отмечается при низкой скорости саморастворения исследуемого электрода с минимальным значением плотности тока (таблицы 2.10-2.12) и скорости коррозии (рисунок 2.7) равным до 2 раза. Отсюда можно выявить, что разработанные сплавы оптимального состава могут быть рекомендованы в качестве покрытий и протекторов при анодной защите от коррозии стальных изделий и конструкций, в кислой, нейтральной и щелочной среде.

2.5. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного таллием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH [100]

В условиях динамического равновесия процессов роста фазового слоя и его разрушения при анодной поляризации цинкового сплава создается постоянный действующий источник ионов данного элемента при электродном слое. Следует различать два возможных пути проявления свойств ионизированной составляющей сплава. В одном случае на электродной поверхности происходит перераспределение процессов: выделение кислорода облегчается, а ионизация цинкового сплава и рост фазового слоя замедляются. В другом, введение в цинке некоторых легирующих металлов способствует не только образованию мелкозернистой структуры сплавов, но и уплотнению фазового защитного слоя за счет отложения малорастворимых солей в его объёме.

Потенциал (х.с.э.) свободной коррозии сплавов независимо от содержания таллия и коррозионной среды смещается в положительную область по мере выдержки сплавов в течение 1 часа и стабилизируется в течение 30 мин. С ростом концентрации легирующего компонента (до 0.1 мас.%) $E_{\text{св.корр}}$ смещается в положительную сторону и далее (при свыше 0.5 мас.%) становится отрицательным и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов, в кислых, нейтральных и щелочных средах (таблицы 2.13-2.15). Данный факт свидетельствует о том, что предельная растворимость таллия в исходном сплаве может превышать, так как при переходе границы растворимости обычно наблюдается скачкообразное изменение свойств исследуемых сплавов.

Стационарные потенциалы легированных таллием сплавов находятся в области между потенциалами полной пассивации и потенциалами питтингообразования, то есть в пассивной области. По мере увеличения добавки легирующего компонента (0.01-0.1 мас.%) в сплаве Zn55Al потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов смещается в положительную область, а при добавке 0.5 и 1.0 мас.% таллия – в

отрицательную. Данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов, в кислых, нейтральных и щелочных средах (таблицы 2.13-2.15).

Таблица 2.13 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного таллием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	-	1.043	1.042	1.038	1.036	1.035	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.023	1.023	1.021	1.016	1.014	1.012	1.012	1.012
	0.05	0.978	0.977	0.975	0.970	0.965	0.961	0.961	0.961
	0.1	0.961	0.960	0.958	0.955	0.953	0.950	0.950	0.950
	0.5	1.033	1.033	1.032	1.027	1.025	1.020	1.020	1.020
	1.0	1.034	1.033	1.031	1.028	1.025	1.023	1.023	1.023
0.03% NaCl	-	0.992	0.991	0.990	0.988	0.982	0.970	0.970	0.970
	0.01	1.009	1.008	1.006	1.001	0.996	0.990	0.990	0.990
	0.05	0.998	0.998	0.997	0.993	0.990	0.985	0.985	0.985
	0.1	0.977	0.976	0.975	0.970	0.964	0.960	0.960	0.960
	0.5	1.016	1.015	1.013	1.001	1.000	1.008	1.008	1.008
	1.0	1.039	1.039	1.038	1.032	1.028	1.025	1.025	1.025
0.001н. NaOH	-	1.075	1.074	1.074	1.069	1.063	1.065	1.065	1.065
	0.01	1.061	1.060	1.060	1.057	1.051	1.050	1.050	1.050
	0.05	1.033	1.032	1.030	1.022	1.018	1.015	1.015	1.015
	0.1	1.024	1.023	1.020	1.016	1.011	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.088	1.086	1.081	1.080	1.079	1.077	1.077	1.077
	1.0	1.097	1.096	1.094	1.090	1.090	1.087	1.087	1.087

Таблица 2.14 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного таллием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Тl в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	-	1.082	1.080	1.077	1.074	1.070	1.055	1.055	1.055
	0.01	1.042	1.041	1.040	1.036	1.031	1.030	1.030	1.030
	0.05	0.983	0.983	0.982	0.979	0.977	0.972	0.972	0.972
	0.1	0.974	0.973	0.971	0.968	0.966	0.963	0.963	0.963
	0.5	1.073	1.072	1.071	1.069	1.067	1.066	1.066	1.066
	1.0	1.104	1.103	1.101	1.099	1.096	1.095	1.095	1.095
0.3% NaCl	-	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.000	1.000	1.000
	0.01	1.011	1.010	1.008	1.005	1.000	0.995	0.995	0.995
	0.05	1.010	1.008	1.008	1.003	0.997	0.990	0.990	0.990
	0.1	0.991	0.990	0.998	0.992	0.983	0.970	0.970	0.970
	0.5	1.034	1.034	1.033	1.024	1.016	1.013	1.013	1.013
	1.0	1.051	1.050	1.048	1.041	1.035	1.030	1.030	1.030
0.01н. NaOH	-	1.114	1.114	1.109	1.108	1.101	1.100	1.100	1.100
	0.01	1.073	1.071	1.068	1.065	1.060	1.058	1.058	1.058
	0.05	1.049	1.048	1.046	1.040	1.033	1.026	1.026	1.026
	0.1	1.029	1.028	1.026	1.020	1.011	1.007	1.007	1.007
	0.5	1.093	1.093	1.092	1.087	1.084	1.080	1.080	1.080
	1.0	1.111	1.110	1.108	1.103	1.098	1.095	1.095	1.095

С ростом концентрации электролита NaCl в 10 (0.3% NaCl) и в 100 раз (3% NaCl) потенциал коррозии и репассивации исследованных сплавов уменьшается, что косвенно свидетельствует о снижении коррозионной стойкости по мере роста агрессивности коррозионной среды. Положительная

динамика изменения потенциалов свободной коррозии и питтингообразования эффективно влияет на изменения коррозионной стойкости сплавов в целом (таблицы 2.16-2.18).

Таблица 2.15 – Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного таллием, во времени, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Тl в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	-	1.108	1.105	1.100	1.098	1.091	1.085	1.085	1.085
	0.01	1.048	1.048	1.047	1.040	1.038	1.035	1.035	1.035
	0.05	0.996	0.995	0.993	0.990	0.986	0.980	0.980	0.980
	0.1	0.991	0.990	0.988	0.986	0.981	0.978	0.978	0.978
	0.5	1.063	1.063	1.062	1.060	1.059	1.057	1.057	1.057
	1.0	1.093	1.092	1.090	1.087	1.084	1.080	1.080	1.080
3% NaCl	-	1.041	1.040	1.037	1.032	1.027	1.020	1.020	1.020
	0.01	1.028	1.027	1.025	1.019	1.011	1.000	1.000	1.000
	0.05	1.021	1.020	1.020	1.014	1.004	0.995	0.995	0.995
	0.1	0.998	0.998	0.996	0.983	0.978	0.975	0.975	0.975
	0.5	1.038	1.037	1.035	1.029	1.021	1.018	1.018	1.018
	1.0	1.057	1.056	1.055	1.048	1.042	1.035	1.035	1.035
0.1н. NaOH	-	1.139	1.139	1.136	1.135	1.132	1.130	1.130	1.130
	0.01	1.084	1.083	1.081	1.079	1.079	1.075	1.075	1.075
	0.05	1.061	1.061	1.061	1.056	1.051	1.042	1.042	1.042
	0.1	1.041	1.040	1.037	1.033	1.029	1.020	1.020	1.020
	0.5	1.103	1.103	1.101	1.100	1.098	1.094	1.094	1.094
	1.0	1.137	1.136	1.135	1.130	1.128	1.122	1.122	1.122

Таблица 2.16 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного таллием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.389
	0.01	1.012	1.016	0.946	0.960	0.050	0.389
	0.05	0.961	0.966	0.906	0.919	0.049	0.381
	0.1	0.950	0.956	0.881	0.899	0.048	0.373
	0.5	1.020	1.026	0.971	0.994	0.053	0.412
	1.0	1.023	1.031	0.991	0.999	0.056	0.435
0.03% NaCl	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.233
	0.01	0.990	1.006	0.856	0.872	0.020	0.155
	0.05	0.985	0.996	0.846	0.861	0.014	0.108
	0.1	0.960	0.971	0.826	0.842	0.012	0.093
	0.5	1.008	1.016	0.871	0.889	0.022	0.171
	1.0	1.025	1.046	0.906	0.921	0.024	0.186
0.001н. NaOH	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.428
	0.01	1.050	1.051	1.001	1.016	0.054	0.420
	0.05	1.015	1.021	0.963	0.973	0.054	0.420
	0.1	1.000	1.006	0.902	0.914	0.053	0.412
	0.5	1.077	1.081	1.021	1.032	0.075	0.583
	1.0	1.087	1.091	1.033	1.047	0.077	0.599

Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации базового сплава Zn55Al с ростом концентрации таллия в диапазоне 0.01-0.1 мас.% смещаются в положительную область значений, а при легировании базового сплава таллием в пределах изученной концентрации (0.5-1.0 мас.%) в отрицательную область, то есть проявляет неоднотипный характер. Добавки

таллия до 2.5 раза монотонно снижают скорость коррозии сплава Zn55Al в различных средах. Величины потенциалов питтингообразования и свободной коррозии исследуемых сплавов по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите NaCl смещаются в отрицательную область, особенно в среде 3%-ного NaCl (таблицы 2.16-2.18).

Таблица 2.17 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного таллием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.01н. HCl	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.466
	0.01	1.030	1.039	0.951	0.966	0.055	0.427
	0.05	0.972	0.971	0.916	0.928	0.053	0.412
	0.1	0.963	0.966	0.901	0.910	0.051	0.396
	0.5	1.066	1.066	0.981	1.000	0.059	0.459
	1.0	1.095	1.106	1.016	1.026	0.061	0.474
0.3% NaCl	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.256
	0.01	0.995	1.011	0.861	0.882	0.021	0.163
	0.05	0.990	1.001	0.851	0.867	0.018	0.140
	0.1	0.970	0.976	0.831	0.849	0.015	0.116
	0.5	1.013	1.026	0.876	0.892	0.023	0.178
	1.0	1.030	1.051	1.001	1.018	0.025	0.194
0.01н. NaOH	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.583
	0.01	1.058	1.061	1.006	1.025	0.075	0.583
	0.05	1.026	1.031	0.966	0.978	0.073	0.567
	0.1	1.007	1.011	0.906	0.921	0.071	0.552
	0.5	1.080	1.086	1.017	1.028	0.076	0.591
	1.0	1.095	1.101	1.026	1.039	0.080	0.622

Таблица 2.18 – Анодные характеристики (х.с.э.) сплава Zn55Al, легированного таллием, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						A/м ²	г/м ² · ч
0.1н. HCl	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.606
	0.01	1.035	1.041	0.966	0.981	0.059	0.459
	0.05	0.980	0.981	0.921	0.940	0.057	0.443
	0.1	0.978	0.976	0.906	0.922	0.056	0.435
	0.5	1.057	1.056	0.986	1.007	0.060	0.466
	1.0	1.080	1.082	1.022	1.038	0.065	0.505
3% NaCl	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.287
	0.01	1.000	1.016	0.866	0.886	0.025	0.194
	0.05	0.995	1.006	0.856	0.882	0.022	0.171
	0.1	0.975	0.971	0.836	0.853	0.019	0.147
	0.5	1.018	1.031	0.881	0.901	0.028	0.217
	1.0	1.035	1.056	0.906	0.922	0.030	0.233
0.1н. NaOH	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.739
	0.01	1.075	1.078	1.026	1.043	0.078	0.606
	0.05	1.042	1.048	0.979	0.991	0.076	0.591
	0.1	1.020	1.023	0.919	0.927	0.073	0.567
	0.5	1.094	1.096	1.029	1.039	0.079	0.614
	1.0	1.122	1.126	1.044	1.057	0.083	0.645

Анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривые, относящиеся к сплавам, содержащим таллием (0.01-0.5 мас.%) располагаются левее кривым сплава Zn55Al, за исключением кривой сплава Zn55Al с 1.0 мас.% таллия, которое находится правее, соответственно в различных средах, что свидетельствуют о повышении и снижении анодного растворения сплавов при легировании (рисунок 2.8).

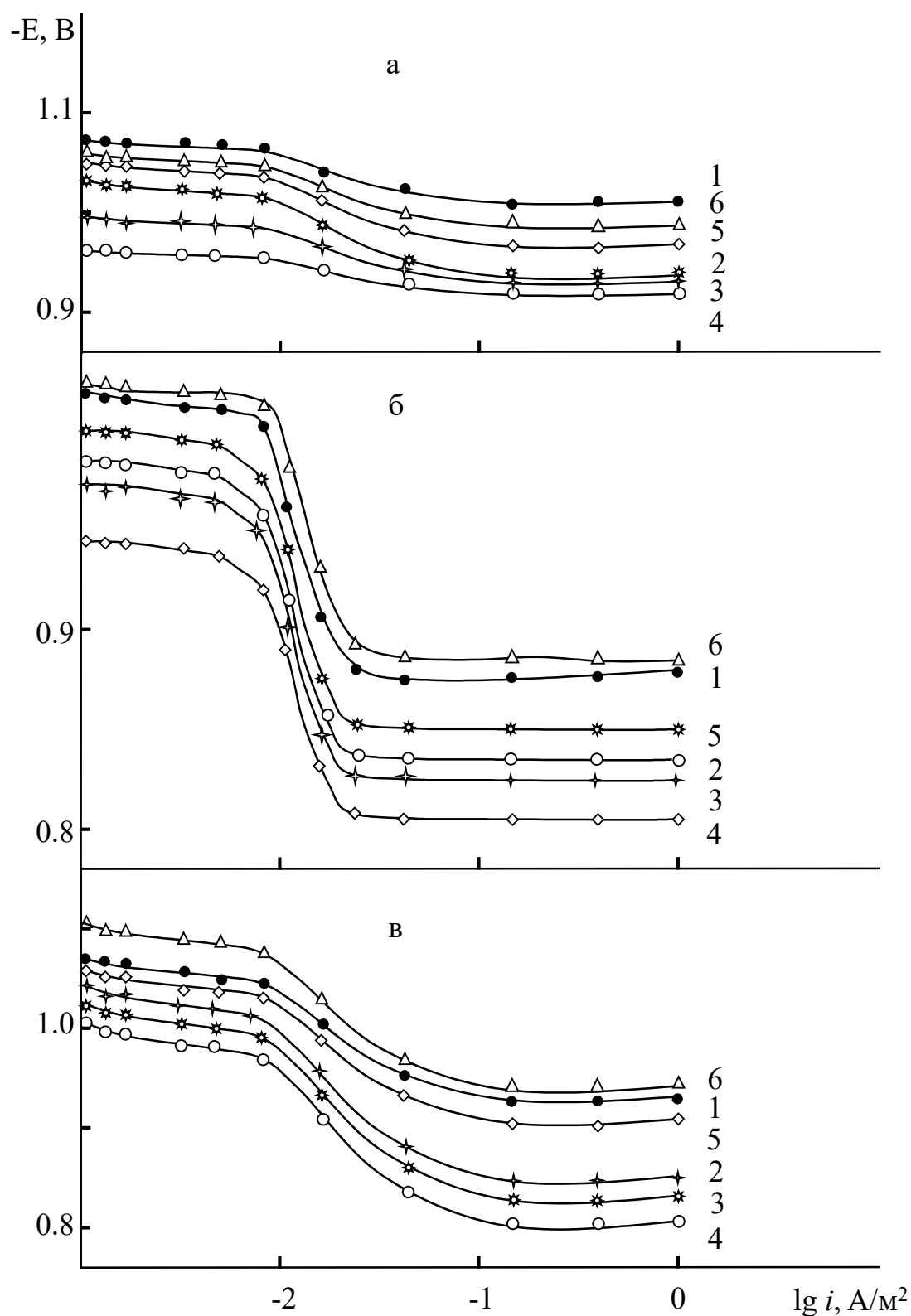


Рисунок 2.8 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с) сплава Zn55Al (1), содержащего таллий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6) в средах электролитов 0.01N HCl (а), 0.3% NaCl (б) и 0.01N NaOH (в).

Скорость коррозии сплавов, легированных таллием, до 2.5 раза меньше, чем у исходного сплава Zn55Al. Особенно положительно влияют добавки таллия в пределах 0.01-0.1 мас.%, то есть повышает анодной устойчивости исходного сплава в различных средах. Дальнейший рост концентрации таллия несколько увеличивает скорость коррозии исходного сплава, однако по абсолютной величине меньше, чем у сплава Zn55Al. Такая зависимость наблюдается в кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH среды (рисунок 2.9).

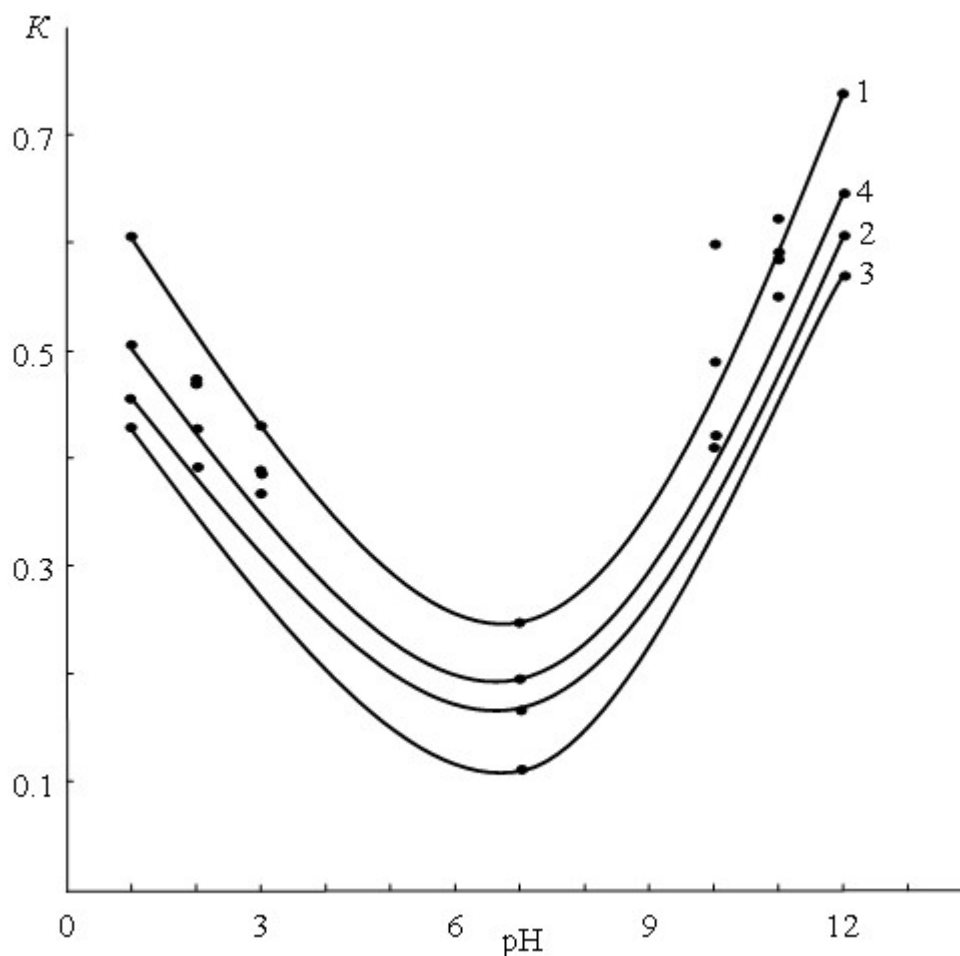


Рисунок 2.9 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) таллия от pH среды.

В общем, разработанные оптимальные составы указанных сплавов могут использоваться как покрытий и протекторов при анодной защите стальных изделий и конструкций от коррозии в различных агрессивных средах.

2.6. Обсуждение результатов

Сплавы цинка с алюминием широко применяются как анодных защитных покрытий, так и для литых протекторов, предназначенных для систем электрохимической (анодной) защиты металлических изделий, конструкций и сооружений, эксплуатирующихся в агрессивных природных средах-морской, пластовой и подтоварной воде. Отсюда сущность электрохимической защиты заключается в том, что при изменении потенциала металла процесс его коррозии замедляется или прекращается. Разновидностью такого метода является протекторная защита, осуществляемая катодной поляризацией металла путём подключения к нему другого металла, имеющего более отрицательный потенциал. Эффективность и практическая применимость протекторных материалов определяется следующим критериями и предъявляемыми к этим материалам техническими требованиями: невысокой анодной поляризуемостью, стабильным во времени и малоизменяющимся при широких режимах анодной поляризации отрицательным потенциалом, высокими и стабильными величинами токоотдачи выхода полезного тока и коэффициента полезного действия.

Многообразие и сложность взаимодействия факторов, влияющих на технико-экономические характеристики элементов-компонентов сплавов, определяет очень широкий диапазон их колебания. С этой точки зрения в рамках данной работы компонент-основа сплавов является алюминий и цинк, что входит в группу дешевые металлы. Для активации и повышения коррозионной стойкости данный анодный сплав подвергалось легированием галлием, индием и таллием в пределах концентрации 0.01-1.0 мас. %.

Обсуждаемые результаты по стабилизации значений потенциал свободной коррозии при изменении внешних условий позволяют выявить о его более высокой воспроизводимости по сравнению с $E_{п.о.}$ и о возможности использования $E_{реп.}$ самостоятельно в качестве критерия защитных свойств оксидных плёнок. Потенциал репассивации более стабилен и в меньшей степени, чем потенциала питтингообразования будет зависеть от состава раствора и состояния поверхности электрода. Следует отметить, что

определение $E_{\text{реп.}}$ более важно для практических целей, так как определяет область значений потенциалов, в рамках которой питтинг не образуется. Результаты по оценке питтингостойкости сплавов свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости, то есть способности легированных сплавов к самозалечиванию возникающих в результате коррозии питтинговых поражений (таблицы 2.10-2.12).

Стабилизация скорости анодной коррозии в ходе поляризации достигается для низколегированных сплавов. Плотность тока растворения из пассивного состояния сплава легированного таллием ниже, чем у исходного сплава. На сплавах с большим содержанием таллия в начальный период поляризации формируются значительные по толщине отложения из продуктов окисления компонентов, о чём свидетельствует характер изменения веса образцов от малых отрицательных до высоких положительных величин (рисунок 2.8). Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии независимо от химического состава исследуемых сплавов (таблица 2.17).

Результаты, проведенные исследования показывают, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исследованных сплавов по мере роста концентрации легирующей добавки (Ga, In, Tl) в сплаве (Zn55Al) смещаются в область положительных и отрицательных значений, то есть проявляет неоднотипный характер, соответственно во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах (таблицы 2.19-2.21). С ростом концентрации хлорид и гидроксид-ионов наблюдается повышение и снижение указанных коррозионно-электрохимических потенциалов для исследованных сплавов (таблица 2.20). При переходе от галлия к индию и таллия анодные характеристики сплавов уменьшается, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах (таблицы 2.19-2.21). Отсюда можно выявить, что малые добавки легирующего компонента очень эффективны и рентабельны при разработке новых анодных защитных покрытий на основе сплава Zn55Al.

Таблица 2.19 – Влияние легирующих добавок элементов подгруппы галлия на анодные характеристики (х.с.э.) цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	Zn55Al (1)	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.389
	(1) + 0.01 Ga	0.951	0.952	0.861	0.868	0.021	0.163
	(1) + 0.1 Ga	0.921	0.927	0.816	0.825	0.016	0.124
	(1) + 1.0 Ga	0.994	0.997	0.904	0.908	0.036	0.280
	(1) + 0.01 In	1.008	1.012	0.942	0.956	0.039	0.303
	(1) + 0.1 In	0.940	0.944	0.902	0.913	0.035	0.272
	(1) + 1.0 In	1.020	1.027	0.952	0.960	0.047	0.365
	(1) + 0.01 Tl	1.012	1.016	0.946	0.960	0.050	0.389
	(1) + 0.1 Tl	0.950	0.956	0.881	0.899	0.048	0.373
	(1) + 1.0 Tl	1.023	1.031	0.991	0.999	0.056	0.435
0.03% NaCl	Zn55Al (2)	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.233
	(2) + 0.01 Ga	0.951	0.967	0.826	0.836	0.018	0.140
	(2) + 0.1 Ga	0.926	0.917	0.796	0.807	0.010	0.077
	(2) + 1.0 Ga	0.988	1.007	0.861	0.880	0.021	0.163
	(2) + 0.01 In	0.970	0.987	0.837	0.851	0.019	0.147
	(2) + 0.1 In	0.939	0.947	0.807	0.816	0.011	0.077
	(2) + 1.0 In	1.005	1.025	0.887	0.901	0.022	0.171
	(2) + 0.01 Tl	0.990	1.006	0.856	0.872	0.020	0.155
	(2) + 0.1 Tl	0.960	0.971	0.826	0.842	0.012	0.093
	(2) + 1.0 Tl	1.025	1.046	0.906	0.921	0.024	0.186
0.001н. NaOH	Zn55Al (3)	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.428
	(3) + 0.01 Ga	0.908	0.912	0.842	0.843	0.021	0.163
	(3) + 0.1 Ga	0.856	0.862	0.808	0.814	0.017	0.132
	(3) + 1.0 Ga	0.985	1.002	0.961	0.966	0.025	0.194
	(3) + 0.01 In	1.017	1.022	1.007	1.010	0.056	0.435
	(3) + 0.1 In	0.976	0.982	0.792	0.799	0.050	0.389
	(3) + 1.0 In	1.045	1.049	0.887	0.894	0.063	0.490
	(3) + 0.01 Tl	1.058	1.061	1.006	1.025	0.075	0.583
	(3) + 0.1 Tl	1.007	1.011	0.906	0.921	0.071	0.552
	(3) + 1.0 Tl	1.095	1.101	1.026	1.039	0.080	0.622

Таблица 2.20 – Влияние легирующих добавок элементов подгруппы галлия на анодные характеристики (х.с.э.) цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.01н. HCl	Zn55Al (1)	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.466
	(1) + 0.01 Ga	0.963	0.963	0.866	0.880	0.022	0.171
	(1) + 0.1 Ga	0.929	0.932	0.821	0.831	0.019	0.147
	(1) + 1.0 Ga	1.006	1.007	0.911	0.927	0.038	0.295
	(1) + 0.01 In	1.020	1.022	0.932	0.944	0.040	0.311
	(1) + 0.1 In	0.945	0.952	0.907	0.916	0.036	0.280
	(1) + 1.0 In	1.050	1.057	0.962	0.978	0.049	0.381
	(1) + 0.01 Tl	1.030	1.039	0.951	0.966	0.055	0.427
	(1) + 0.1 Tl	0.963	0.966	0.901	0.910	0.051	0.396
	(1) + 1.0 Tl	1.095	1.106	1.016	1.026	0.061	0.474
0.3% NaCl	Zn55Al (2)	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.256
	(2) + 0.01 Ga	0.946	0.962	0.821	0.839	0.019	0.147
	(2) + 0.1 Ga	0.910	0.912	0.791	0.807	0.013	0.101
	(2) + 1.0 Ga	0.984	1.002	0.856	0.864	0.022	0.171
	(2) + 0.01 In	0.975	0.992	0.842	0.856	0.020	0.155
	(2) + 0.1 In	0.944	0.952	0.812	0.821	0.014	0.108
	(2) + 1.0 In	1.010	1.022	0.882	0.902	0.024	0.186
	(2) + 0.01 Tl	0.995	1.011	0.861	0.882	0.021	0.163
	(2) + 0.1 Tl	0.970	0.976	0.831	0.849	0.015	0.116
	(2) + 1.0 Tl	1.030	1.051	1.001	1.018	0.025	0.194
0.01н. NaOH	Zn55Al (3)	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.583
	(3) + 0.01 Ga	0.923	0.927	0.864	0.869	0.023	0.178
	(3) + 0.1 Ga	0.868	0.869	0.759	0.780	0.019	0.147
	(3) + 1.0 Ga	0.949	0.952	0.953	0.958	0.027	0.210
	(3) + 0.01 In	1.027	1.032	0.852	0.863	0.060	0.466
	(3) + 0.1 In	0.985	0.987	0.797	0.808	0.052	0.404
	(3) + 1.0 In	1.048	1.052	1.012	1.016	0.065	0.505
	(3) + 0.01 Tl	1.058	1.061	1.006	1.025	0.075	0.583
	(3) + 0.1 Tl	1.007	1.011	0.906	0.921	0.071	0.552
	(3) + 1.0 Tl	1.095	1.101	1.026	1.039	0.080	0.622

Таблица 2.21 – Влияние легирующих добавок элементов подгруппы галлия на анодные характеристики (х.с.э.) цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.1н. HCl	Zn55Al (1)	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.606
	(1) + 0.01 Ga	0.975	0.977	0.876	0.888	0.028	0.217
	(1) + 0.1 Ga	0.936	0.937	0.831	0.838	0.026	0.202
	(1) + 1.0 Ga	1.021	1.027	0.916	0.938	0.046	0.357
	(1) + 0.01 In	1.033	1.040	0.937	0.948	0.044	0.342
	(1) + 0.1 In	0.956	0.962	0.922	0.928	0.042	0.326
	(1) + 1.0 In	1.050	1.060	0.990	0.999	0.052	0.404
	(1) + 0.01 Tl	1.035	1.041	0.966	0.981	0.059	0.459
	(1) + 0.1 Tl	0.978	0.976	0.906	0.922	0.056	0.435
	(1) + 1.0 Tl	1.080	1.082	1.022	1.038	0.065	0.505
3% NaCl	Zn55Al (2)	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.287
	(2) + 0.01 Ga	0.941	0.957	0.816	0.834	0.023	0.178
	(2) + 0.1 Ga	0.911	0.917	0.786	0.806	0.017	0.132
	(2) + 1.0 Ga	1.037	1.049	0.870	0.883	0.026	0.202
	(2) + 0.01 In	0.980	0.997	0.847	0.863	0.037	0.287
	(2) + 0.1 In	0.950	0.957	0.817	0.827	0.018	0.140
	(2) + 1.0 In	1.015	1.027	0.887	0.900	0.027	0.210
	(2) + 0.01 Tl	1.000	1.016	0.866	0.886	0.025	0.194
	(2) + 0.1 Tl	0.975	0.971	0.836	0.853	0.019	0.147
	(2) + 1.0 Tl	1.035	1.056	0.906	0.922	0.030	0.233
0.1н. NaOH	Zn55Al (3)	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.739
	(3) + 0.01 Ga	0.944	0.957	0.876	0.883	0.028	0.217
	(3) + 0.1 Ga	0.876	0.885	0.766	0.783	0.024	0.186
	(3) + 1.0 Ga	0.970	0.967	0.913	0.918	0.034	0.264
	(3) + 0.01 In	1.043	1.047	0.857	0.868	0.062	0.482
	(3) + 0.1 In	1.000	1.007	0.814	0.826	0.056	0.435
	(3) + 1.0 In	1.070	1.077	0.929	0.937	0.068	0.529
	(3) + 0.01 Tl	1.075	1.078	1.026	1.043	0.078	0.606
	(3) + 0.1 Tl	1.020	1.023	0.919	0.927	0.073	0.567
	(3) + 1.0 Tl	1.122	1.126	1.044	1.057	0.083	0.645

Добавки легирующих элементов подгруппы галлия уменьшают скорость коррозии сплава Zn55Al в 2-3 раза, соответственно в кислой, нейтральной и щелочной средах при различных значениях pH среды. При переходе от исходного сплава Zn55Al к легированным галлием сплавам, далее к индием и таллием сплавов наблюдается повышение скорости коррозии исследованных сплавов, что коррелируется со свойствами элементов подгруппы галлия (рисунок 2.10). При легировании сплава Zn55Al различными элементами увеличивается электрохимическая неоднородность, и его коррозионная стойкость определяется природой и количеством легирующих элементов.

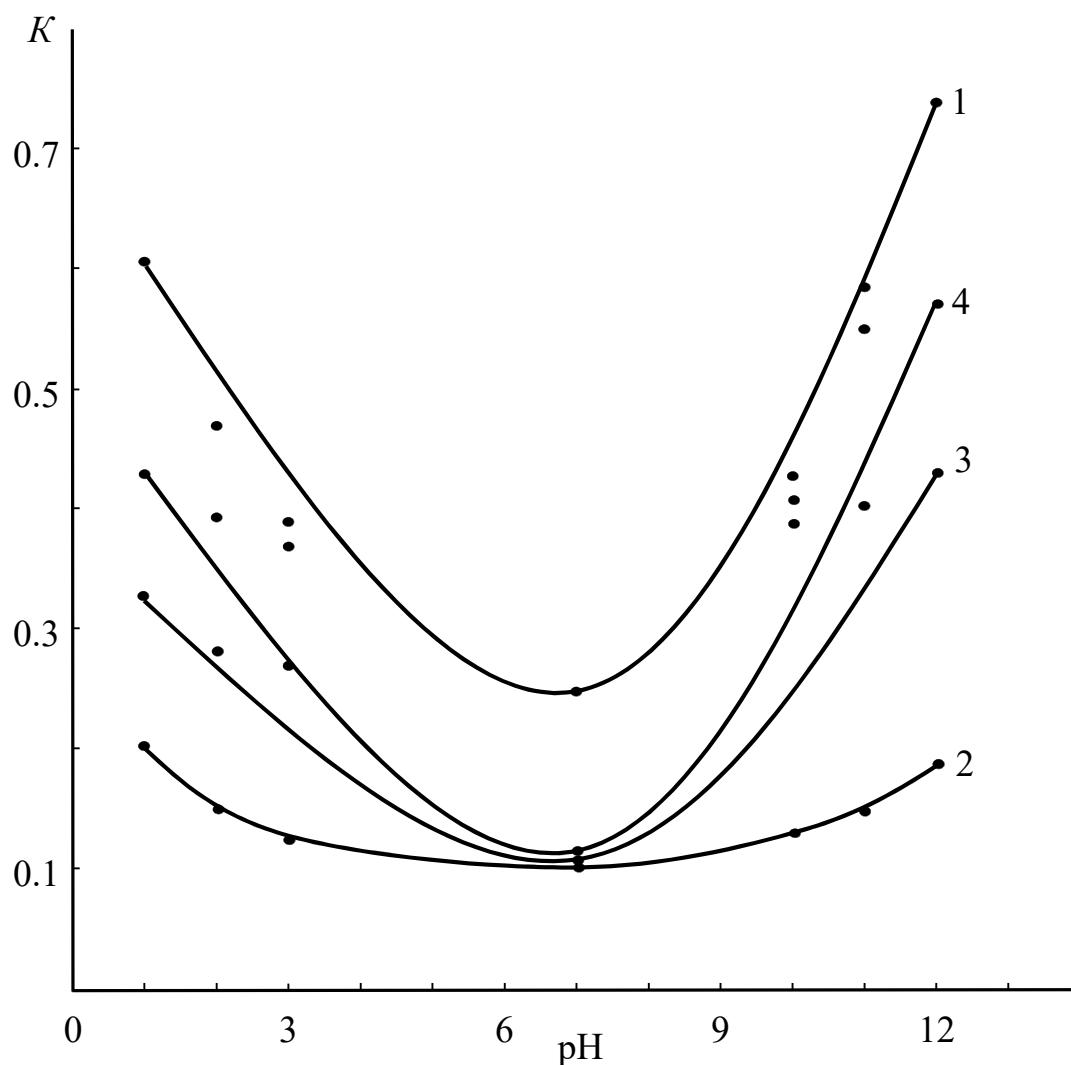


Рисунок 2.10 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3} (\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$ сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.1 мас.% галлия (2), индия (3) и таллия (4) от pH среды.

В работах [95, 96] сообщается о разнообразное действие добавок элементов подгруппы галлия (Ga, In, Tl) на скорость коррозии цинковых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al в нейтральной среде. Для обсуждения нами полученных результатов с имеющимися данными в работах [95, 96], примером в таблице 2.22 приведены результаты по установленному значению скоростей коррозии сопоставленных образцов сплавов, в нейтральной среде. Максимальная величина скорости коррозии относится к эвтектическому цинковому сплаву Zn5Al. Эвтектоидный сплав Zn0.5Al по значению скорости коррозии занимает среднее положение. Промежуточный сплав Zn55Al имеет минимальное значение скорости коррозии. Добавки металла из подгруппы галлия в указанных количествах способствуют различному снижению скорости коррозии сплавов Zn0.5Al, Zn5Al и Zn55Al (таблица 2.22).

Таблица 2.22 – Влияние легирующих добавок элементов подгруппы галлия на скорость электрохимической коррозии сплавов Zn0.5Al [95], Zn5Al [96] и Zn55Al, в среде 3%-ного электролита NaCl

Сплав	Скорость коррозии сплавов $K \cdot 10^3$ (г/м ² ·ч)					
	Добавки легирующего компонента, мас.%					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Zn0.5Al (1)	0.67	-	-	-	-	-
(1) – Ga	-	0.20	0.17	0.22	0.29	0.33
(1) – In	-	0.17	0.13	0.20	0.24	0.27
(1) – Tl	-	0.29	0.24	0.40	0.50	0.52
Zn5Al (2)	1.33	-	-	-	-	-
(2) – Ga	-	0.65	0.62	0.57	0.67	0.70
(2) – In	-	0.58	0.55	0.52	0.62	0.65
(2) – Tl	-	0.82	0.79	0.78	0.88	0.93
Zn55Al (3)	0.27	-	-	-	-	-
(3) – Ga	-	0.17	0.15	0.13	0.18	0.20
(3) – In	-	0.28	0.16	0.14	0.19	0.21
(3) – Tl	-	0.19	0.17	0.15	0.22	0.23

В качестве примера на рисунке 2.11 представлены микрофотографии микроструктуры сплавов $x500$, снятые на сканирующем электронном микроскопе ERGOLUX AMC. Микроструктуры легированных сплавов с элементами подгруппы галлия (по 0.01 и 0.1 мас.%) характеризуется мелкозернистую структуру по сравнению с микроструктурой базового сплава Zn55Al.

Коррозионное поведение сплавов, определяется их химическим и фазовым составом. Фазовый состав, в свой очередь, зависит от характера физикохимии взаимодействия компонентов сплава, как структурообразования (эвтектика, промежуточный сплав, интерметаллическое соединение и т.д.). Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Модификатор воздействует на размеры фазовых включений независимо от числа фаз в сплаве. В данном случае элементов подгруппы галлия, в частности галлий и индий играют роли модификатора структуры базового сплава Zn55Al (рисунок 2.11). Механизм влияния модификаторов заключается в том, что, распределяясь по границам зарождающихся при затвердевании сплава зёрен, они затрудняют собирательную рекристаллизацию при кристаллизации сплава. Модификатор препятствует также росту зёрен, укрепляет их границы и затрудняет процесс рекристаллизации в твёрдом состоянии.

В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав. Считается, что таким действием также обладают элементы подгруппы галлия. Таким образом, существует параллелизм между увеличением коррозионностойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующее представление о модифицирующей роли легирующих компонентов в коррозии сплавов (рисунки 2.10 и 2.11).

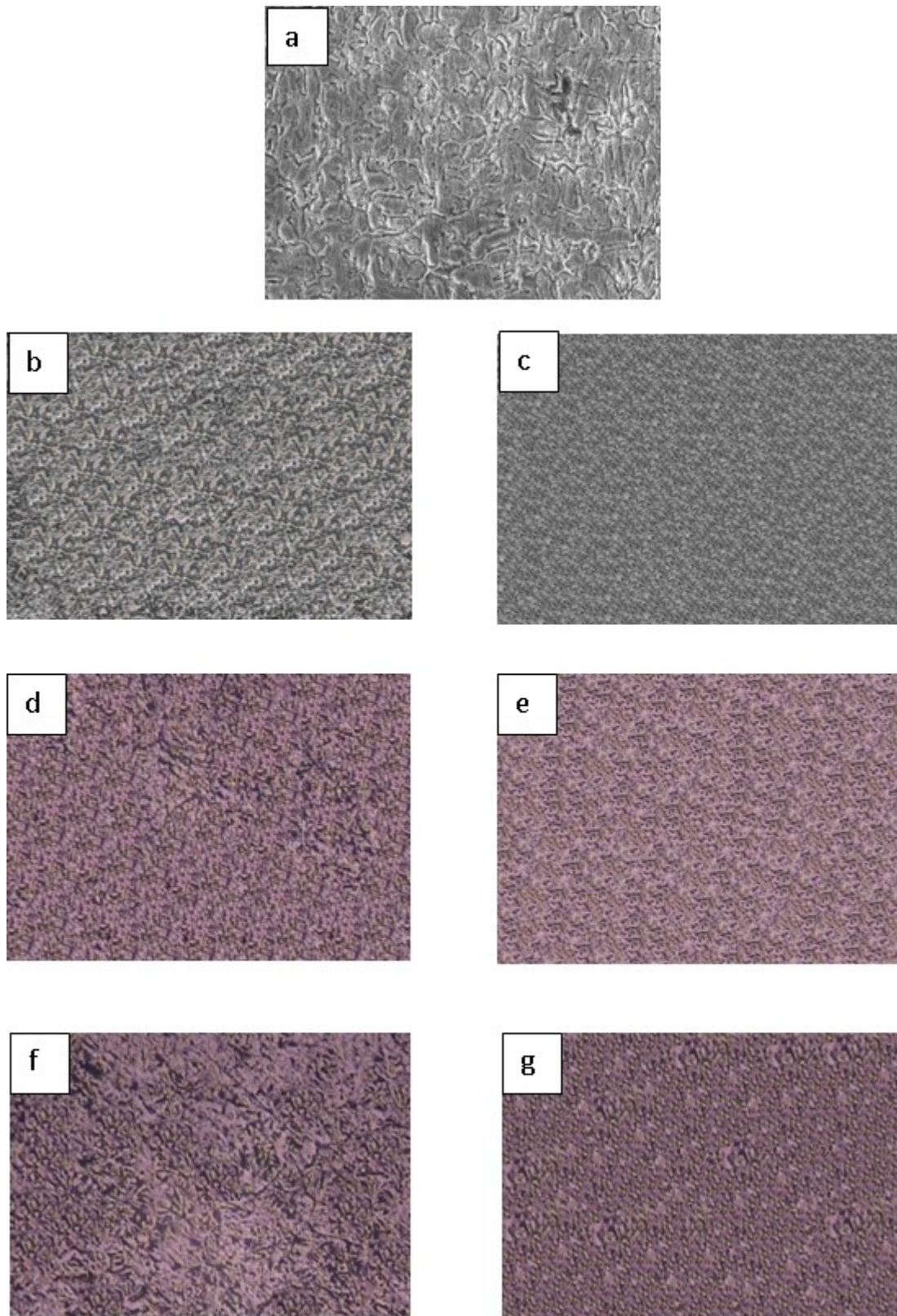


Рисунок 2.11 - Микроструктуры (x500) сплава Zn55Al (a),
содержащего по 0.01 (b, d, f) и 0.1 (c, e, g) мас.%
галлий (b, c), индий (d, e) и таллий (f, g).

Таким образом, анодный сплав $Zn55Al$ имеет существенное отличие от других анодных сплавов, заключающееся в образовании на его поверхности фазового слоя из оксидов значительной толщины. Этот слой определяет анодные свойства электрода, который следует характеризовать, прежде всего, как металлооксидную систему с электронной проводимостью основы и фазового слоя и с необычно высокой величиной потенциала нулевого заряда защитного слоя. Эти свойства в значительной степени затрагивают процессы адсорбции ионов и радикалов, а также обуславливают изменение природы их связи с поверхностью. Некоторые ионы рассеянных редких металлов, входящие в состав сплавов, могут менять активность поверхности по отношению к электродным реакциям, в результате чего перераспределяются их скорости.

Наиболее характерные изменения в свойствах соответствуют преимущественно промежуточным сплавам по составу, примыкающим к границе перехода от области растворимости легирующего металла в сплаве основа ближе к эвтектики из твёрдого раствора и интерметаллического соединения. Тогда коррозионное поведение сплавов, также, определяется растворимостью продуктов коррозии второго или третьего компонента. Данный фактор играет определённую роль в условиях анодной поляризации. Добавки рассеянные редкие металлы к сплаву $Zn55Al$ более эффективны, особенно галлий и индий, среди элементов подгруппы галлия.

В общем, улучшение коррозионной стойкости сплава $Zn55Al$ при легировании галлием, индием и таллием объясняется его модифицирующим действием на структуру промежуточного сплава на основе алюминия и цинка, также повышением истинной поверхности анода или же уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления.

В целом, проведённые исследования показывают, что добавки галлия, индия и таллия в количествах 0.01–0.1 мас.% повышают анодную устойчивость исходного сплава $Zn55Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах. Разработанные сплавы рекомендуются как защитных покрытий при анодной защите от коррозии углеродистых стальных изделий и конструкций.

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА $Zn_{55}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

Исследование высокотемпературное окисление металлов и сплавов, в твёрдом состоянии, в воздушной среде представляет научный и практический интерес. Высокотемпературное окисление – основа газовой коррозии – является в свою очередь достаточно сложным процессом, определяющим законы роста оксидных слоев. Окисляющим газом помимо кислорода могут быть серо- и углеродсодержащие газы и др. Разрушение оксидные плёнки, изменяя законы роста, ускоряет высокотемпературное окисление металлов и сплавов [60-62].

Для изучения окисления сплавов использовался метод непрерывного взвешивания образцов, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии металлов [60-62]. Этот метод позволяет определить кинетические параметры окисления металлов и сплавов. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования при высоких температурах.

Установка для исследования окисления сплавов состоит из печи угольного сопротивления (1) с чехлом из Al_2O_3 (2), принцип работы описан в работе [62]. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками (7), имеющими отверстия для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке (6) к пружине из молибденевой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину (12) помещали в баллон из молибденевого стекла (11) с притертой крышкой (14). Для избежания вибрации чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи

подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона.

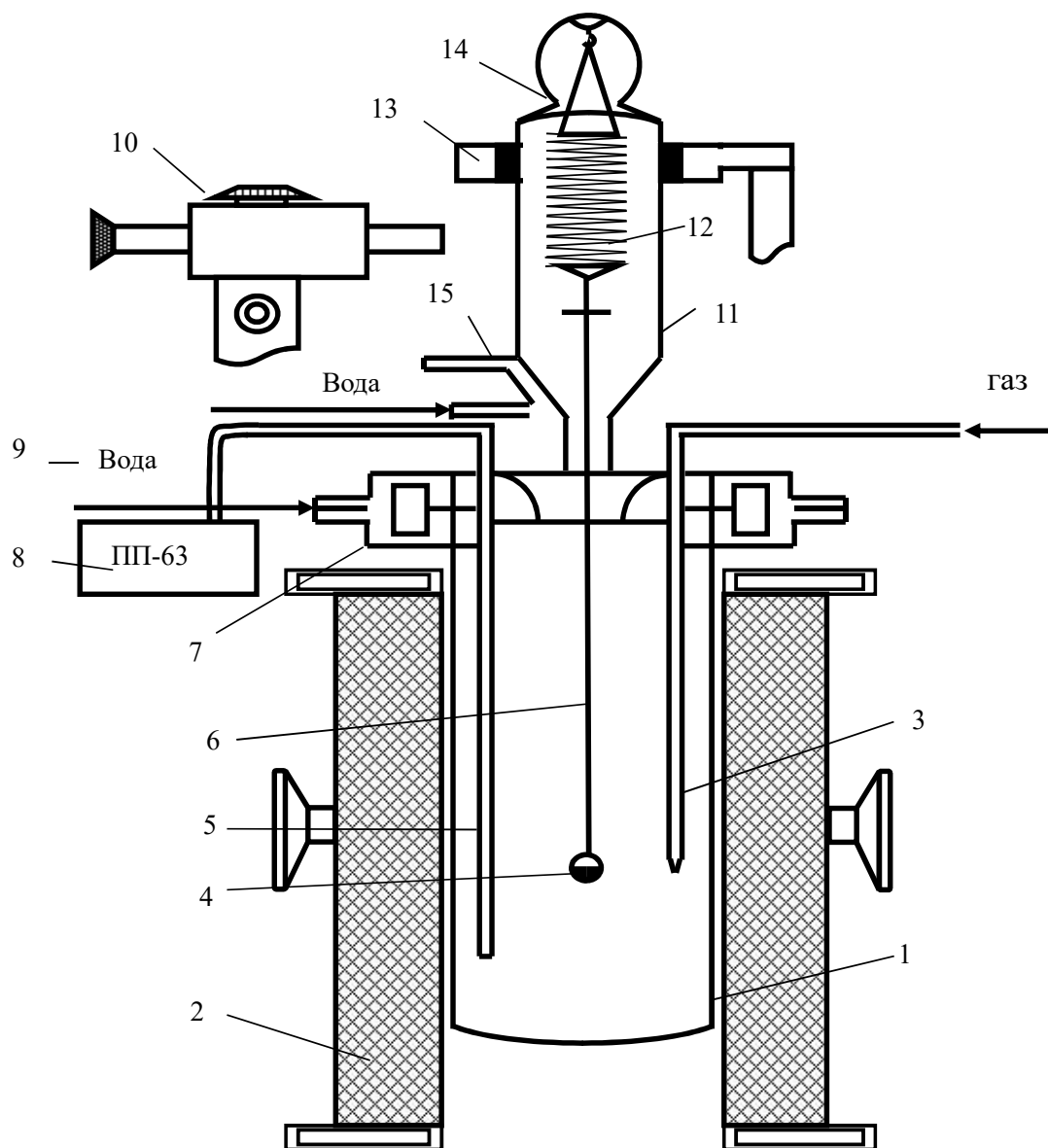


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения высокотемпературного окисления металлов и сплавов в твёрдом и жидком состояниях:

1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник.

Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200⁰С в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Нагрузку печи регулировали теристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^0$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа. Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы

константы скорости окисления (K):

$$K = \frac{(g/s)^2}{t} \quad (3.1)$$

где: g-вес металла; s-поверхность; t-время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \frac{(\Delta S)^2}{s} + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9.0} 100 + \frac{0.0001_{\partial \hat{a}}}{9.0s} 100 + \frac{0.0001_{\partial \hat{a}}}{100} + \Delta I \quad (3.3)$$

Величина $0.0001_{\text{ТВ}}$ – числитель второго и третьего слагаемого представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах. Δg – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин. Используемые в работе

весы имели параметры: $D = 3.8 \cdot 10^2$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

Схема калибровки:

$$\left. \begin{matrix} m + a \\ m + a + k \end{matrix} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{matrix} m + 3a \\ m + 3a + k \end{matrix} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{matrix} m + na \\ m + na + k \end{matrix} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где: m – вес всей системы; k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.010 \cdot 10^{-3}$ м.

Таким образом, величина погрешности ($\Delta g/g$), рассчитанная по уравнению (3.3), составила 2.9%. Температура замерялась платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 °С. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0.22\% \quad (3.7)$$

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгеновского исследования порошка [101]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} -излучения. Каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на дифрактограмме своя система пиков. Определение линий дифрактограммы и расчёт позволяет получать точные данные о качественном фазовом составе исследуемого образца. На дифрактограммах интенсивность линий различных фаз зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси, интенсивность принадлежавших ей линий возрастает.

Фазовый состав исследуемых оксидов в зависимости от информации, полученной, на дифрактограммах осуществляли следующим образом [101-103]. Расчётом дифрактограмм определяли межплоскостное расстояние (d) и интенсивность (J) для фаз, о которых имеются только данные о типе и размерах ячейки, полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы. Если при сравнении экспериментально полученных d и J с теоретическими будет наблюдаться совпадение в пределах фазы, то можно судить о существовании фазы, в противном случае фаза отсутствует. Полученные d и J при расчёте экспериментальной дифрактограммы, сравнивали со справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения [103].

Анализируя полученные данные, мы учли относительную интенсивность линий. От отношения количества фаз в образце зависит интенсивность линий фазы на дифрактограмме. В связи с этим возможно ослабление или даже полное исчезновение слабых линий фазы, если ее количество в смеси мало. Заключение о присутствии в исследуемой смеси искомой фазы может быть лишь при условии обязательного присутствия на дифрактограмме не менее трех наиболее интенсивных линий [101-103].

Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике [101] с использованием формулы Вульфа-Брэгга. Изготовление порошка сплавов для рентгенофазового анализа проводили с помощью напильника. Перед подготовкой каждого образца напильник очищали металлической щеткой, после чего очищали ацетоном и спиртом по два раза. Во избежание попадания микрочастиц материала напильника порошок очищали магнитом. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем после испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счётчика аппарата.

3.2. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного галлием [104-106]

Различные внешние условия атмосферы требует применение различных методов и средств изучения и испытания для определения химической и коррозионной стойкости сплавов в частности высокотемпературное окисление. Используемый метод должен дать возможность раскрывать механизм окисления сплавов, определит влияния состава сплава, состояния его поверхности, состава агрессивной среды, температуры, определит кинетику процесса и выбора наиболее стойкого в коррозионном отношении состава, и конечно в проведение сравнительного анализа агрессивных сред, особенно при высоких температурах.

Исследование влияния температуры и химического состава на кинетику окисления сплава Zn55Al, легированного галлием различной концентрации, в твёрдом состоянии, проводили методом термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов при температурах 473, 523 и 623 К.

Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% галлия при указанных температурах представлены на рисунках 3.2 и 3.3. Общее наблюдение для кривых протекания процесса окисления сплавов, содержащих галлий, является быстрое наращивание удельного веса в первые 5-10 минут окисления и только затем происходит плавное торможение процесса высокотемпературного окисления исследуемых образцы сплавов, то есть кривые имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10 минут и с последующих замедлением процесса. С ростом температуры в определённом интервале наблюдается плавное увеличение скорости окисления изученных сплавов. Микролегированные (0.01-0.1 мас.%) галлием сплавы обладают незначительное значение скорости окисляемости сплавов по сравнению с макролегированные сплавы (0.5-1.0 мас.% Ga) (таблица 3.1). Замедление скорости окисления сплавов начинается при значительно больших её толщинах оксидной плёнки, так как имеют

более растянутый характер в начальном периоде окисления.

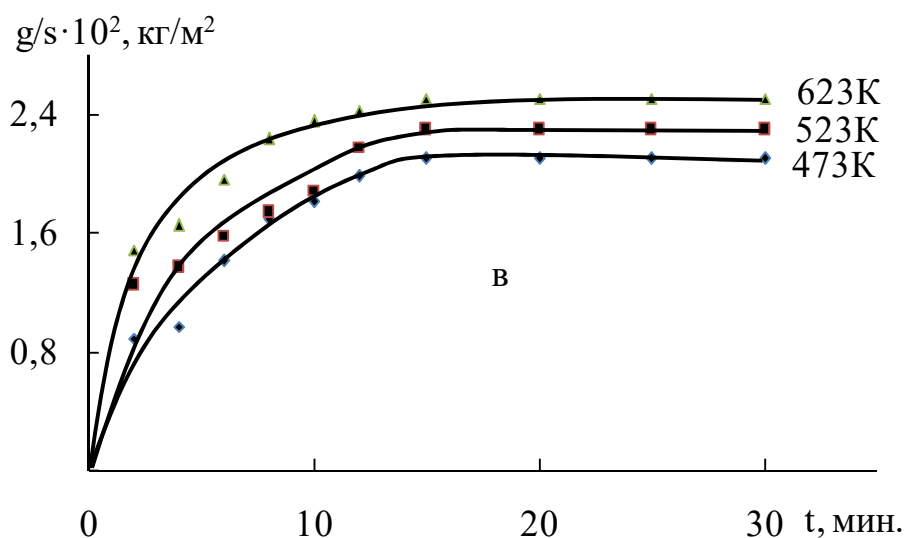
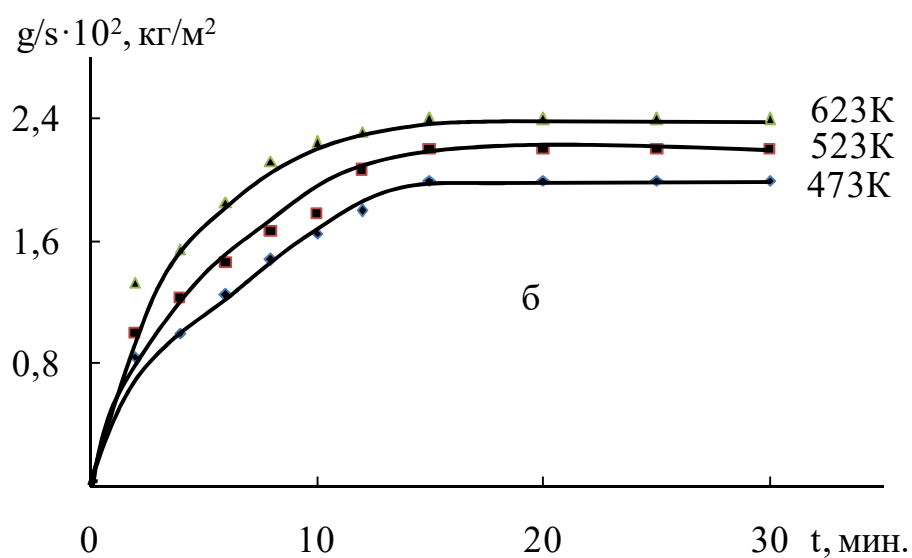
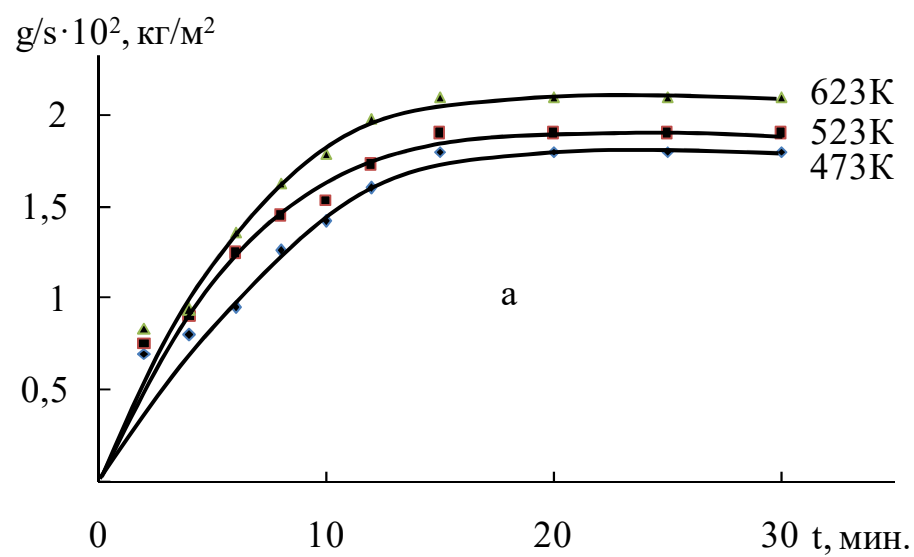


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al (а), содержащего галлий, мас.‰: 0.01 (б); 0.05 (в).

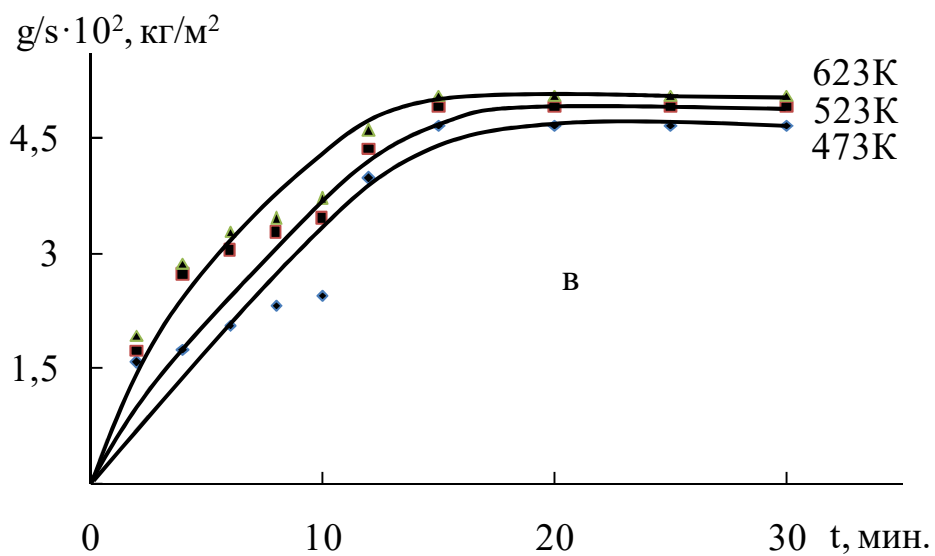
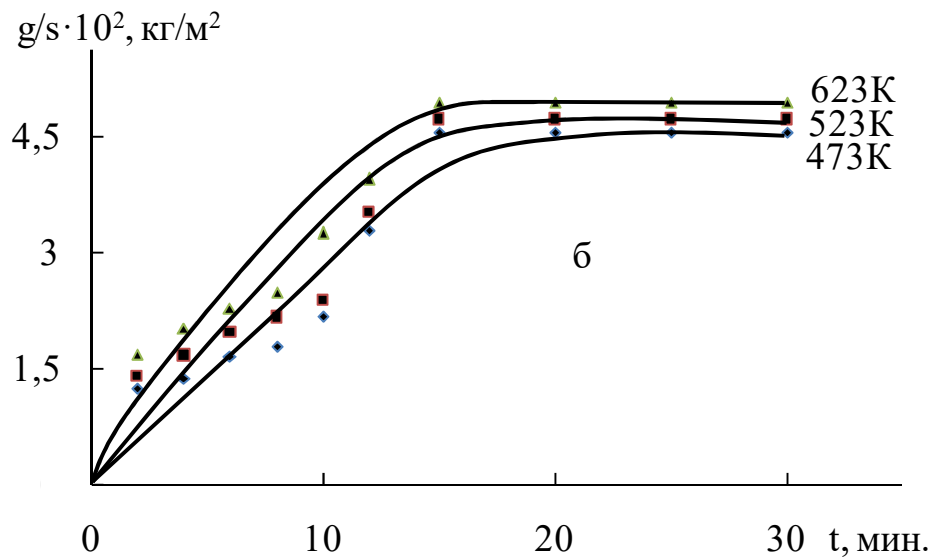
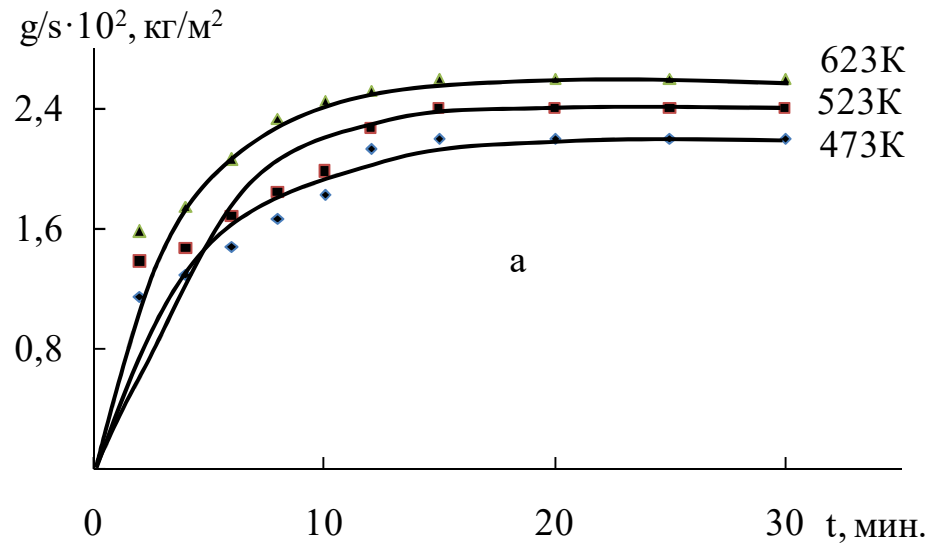


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn55Al, содержащего галлий, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в).

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии

Добавки галлия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.04	154.4
	523	3.32	
	623	3.73	
0.01	473	4.27	134.7
	523	4.53	
	623	4.87	
0.05	473	4.48	131.5
	523	4.84	
	623	5.05	
0.1	473	4.78	127.0
	523	5.11	
	623	5.33	
0.5	473	5.18	121.8
	523	5.44	
	623	5.79	
1.0	473	5.36	117.6
	523	5.67	
	623	5.92	

Взаимодействие легированного галлием сплава с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления исходного сплава Zn55Al. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 мин (рисунки 3.2-3.4).

Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов изменяется от 154.4 до 117.6 кДж/моль (таблица 3.1).

Высокотемпературное окисление сплавов кислородом газовой фазы подчиняется гиперболическому закону, что видно из кривых зависимостей $(g/s)^2 \cdot t$ (рисунок 3.4), которые не укладываются на прямые линии, а также из аналитических зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 3.2).

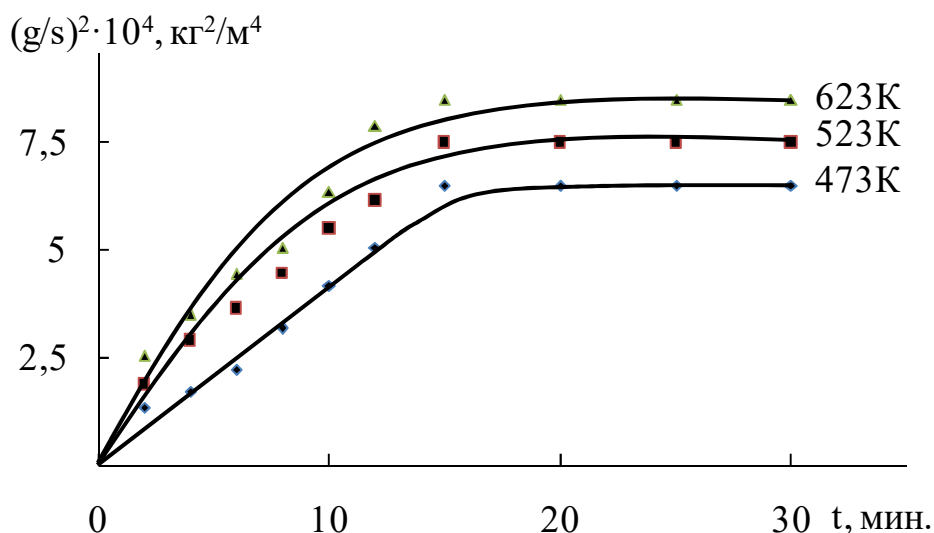


Рисунок 3.4 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% галлий.

Таблица 3.2 - Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn55Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии

Добавки галлия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент регрессии, R
-	473	$y = 0.001x^3 - 0.008x^2 + 0.203x - 0.108$	0.997
	523	$y = 0.001x^3 - 0.016x^2 + 0.300x - 0.086$	0.985
	623	$y = 0.001x^3 - 0.017x^2 + 0.281x - 0.081$	0.990
0.5	473	$y = 0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.030x^2 - 0.241x + 1.683$	0.994
	523	$y = 0.001x^4 - 0.003x^3 + 0.004x^2 - 0.008x + 1.477$	0.982
	623	$y = 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.005x^2 - 0.007x + 1.465$	0.991

Процесс окисления исследованных сплавов в зависимости от температуры и состава сплавов характеризуется ростом. Кривые (5 и 6) принадлежащие легированным галлием сплавам располагаются значительно выше, чем кривой (1) исходного сплава Zn55Al (рисунок 3.5).

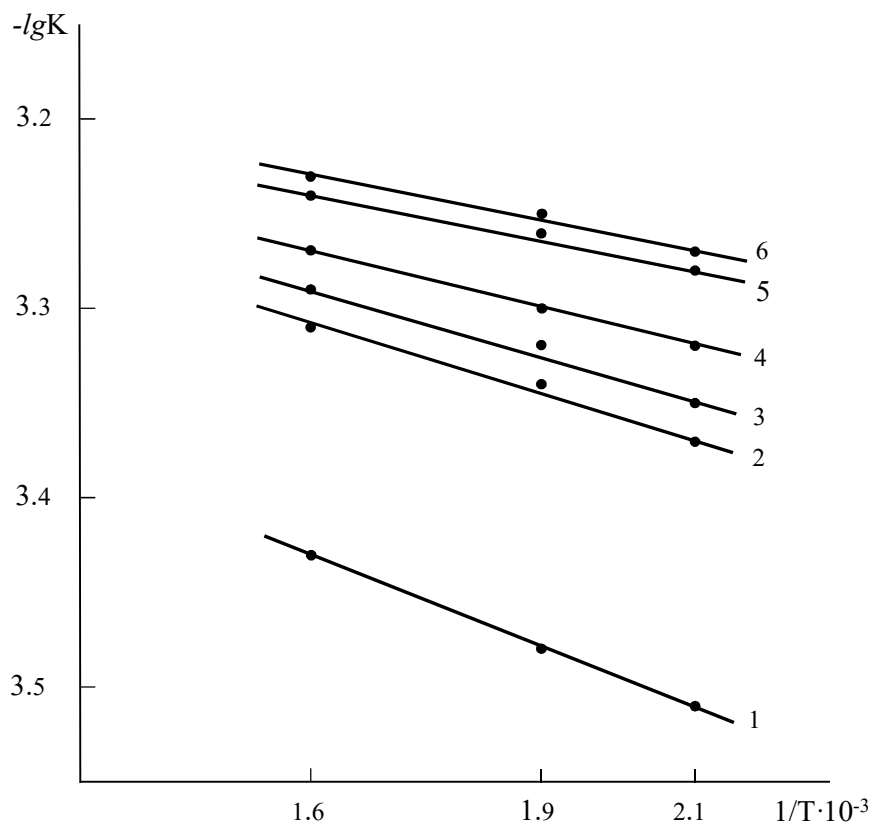


Рисунок 3.5 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn55Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6).

На рисунке 3.6 приведены изохроны окисления сплава Zn55Al с галлием при температуре 523K. Следует отметить, что легирование исходного сплава галлием приводит к некоторому росту скорости окисления. При содержании легирующего компонента (0.01-0.05 мас.% Ga) в сплаве Zn55Al наблюдается незначительное скорости окисления сплавов при изотермических условиях. Дальнейшее увеличение количество галлия в исходном сплаве до 1.0 мас.% приводит к значительному увеличению окисляемости сплавов. Тогда чем больше содержания галлия в сплаве, тем растянуты начальные этапы высокотемпературного окисления. В итоге наблюдается плавное повышение и снижение величины скорости

окисляемости и энергией активации процесса высокотемпературного окисления. Значение истинной скорости окисления исследуемых сплавов находится в пределах $4.27 \div 5.05 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленные значения эффективной энергии активации сплавов составляют $134.7 \div 131.5 \text{ кДж/моль}$, следовательно окисление данных сплавов происходит с большими энергетическими затратами (таблица 3.1).

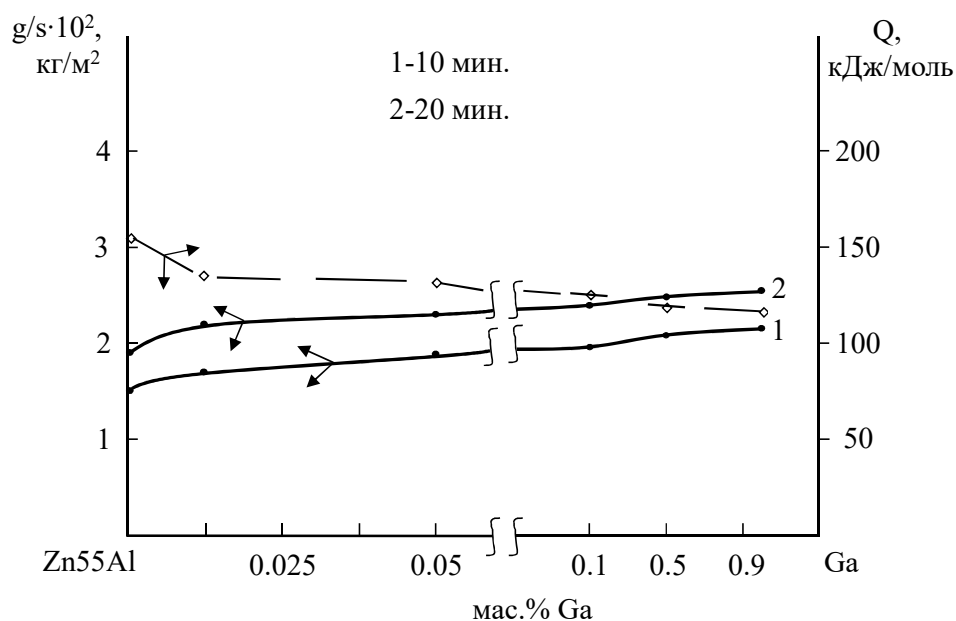


Рисунок 3.6 - Изохроны окисления (523K) сплава Zn55Al, легированного галлием.

Кривые процесса окисления сплавов системы Zn-Al-Ga характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве Zn55Al до 0.1 мас.%. Однако, добавки 0.5 и 1.0 мас.% галлия несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 3.6). С ростом температуры и по мере увеличения содержания галлия отмечается увеличение скорости окисления сплавов, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке.

Методом рентгенофазового анализа исследованы продукты окисления, образующиеся при окислении указанных сплавов. Штрихдифрактограммы продуктов окисления на примере сплава Zn55Al (рисунок 3.7а) и

легированного галлием сплава (рисунок 3.7б) показывает, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов Al_2O_3 , ZnO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$.

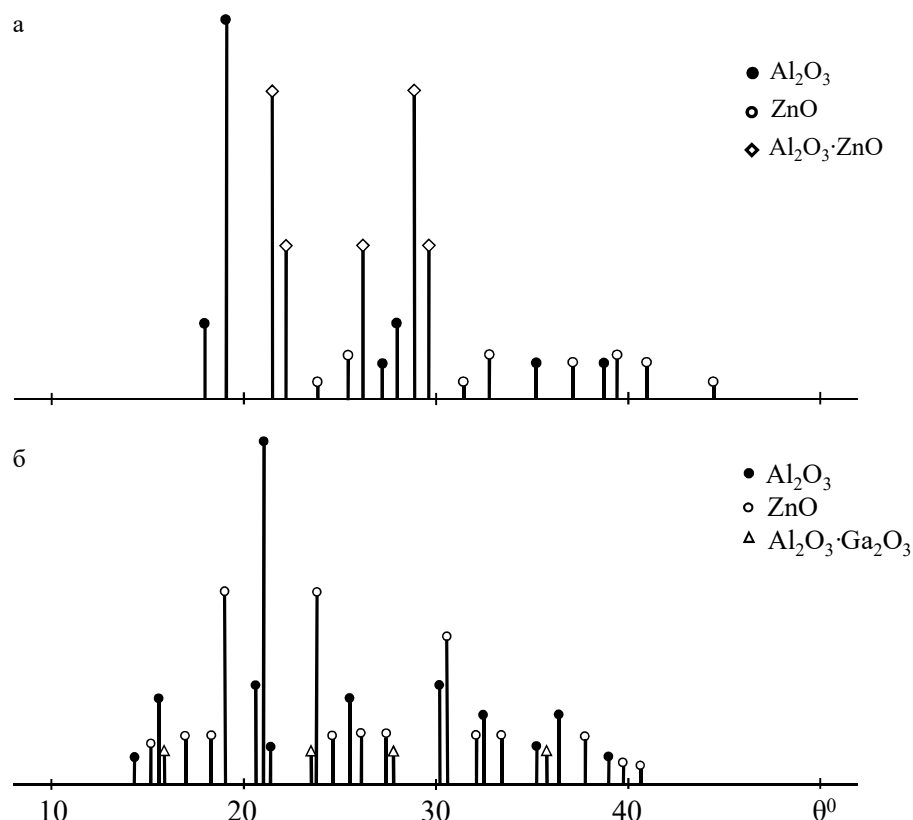


Рисунок 3.7 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{55}Al (а), содержащего 0.05 мас.% галлий (б).

Результаты экспериментальных исследований высокотемпературного окисления сплава Zn_{55}Al с галлием в твёрдом состоянии, в интервале температур 473-623 К, показало, что образцы сплавов в пределах изученной концентрации не подчиняются параболическому закону (рисунок 3.4, таблица 3.2). Во всех случаях отмечается повышение скорости окисления с температурой, особенно при высоких температурах. Эффективная энергия активации сплавов, вычисленная по углу наклона прямых $\lg K - 1/T$, изменяется от 154.4 до 117.6 кДж/моль и отмечается тенденция к её уменьшению с повышением концентрации галлия больше 0.5 мас.%. В плане работы анодного защитного покрытия и протекторов при высоких температурах рекомендуется низколегированные галлием сплавы (в пределах 0.01-0.1 мас.% Ga).

3.3. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного индием [107]

Актуальность исследования определяется необходимостью изучению процессов взаимодействия металлических сплавов как анодного покрытия и протекторов с различными газообразными и агрессивными средами при высоких температурах. Сплав Zn55Al относится к классу гальфановых сплавов и легирование данного сплава активными металлами, в частности элементами подгруппы галлия, даёт возможность разработать новые анодные и протекторные материалы.

На рисунках 3.8 и 3.9 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления исследованных сплавов. Значение скорости окисления сплава Zn55Al при температурах 473, 523 и 623 К составляет 3.04, 3.32 и $3.73 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно (таблица 3.3).

Взаимодействие легированного сплава индием различной концентрации с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления исходного сплава Zn55Al. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 мин (рисунки 3.8, 3.9). Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов изменяется от 154.4 до 115.9 кДж/моль (таблица 3.3).

С ростом температуры и по мере увеличения добавки индия в исходном сплаве отмечается увеличение скорости окисления сплавов, что в итоге снижается величины эффективной энергии активации процесса высокотемпературного окисления, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке.

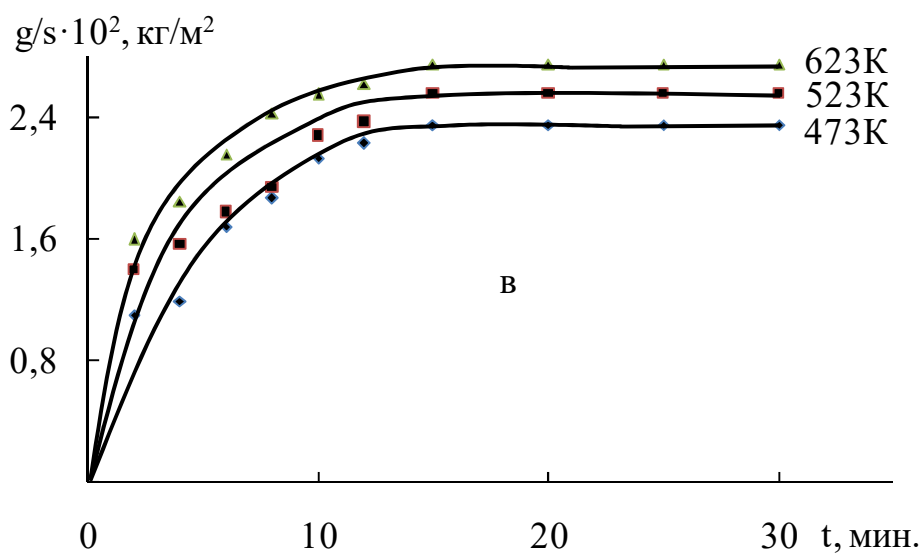
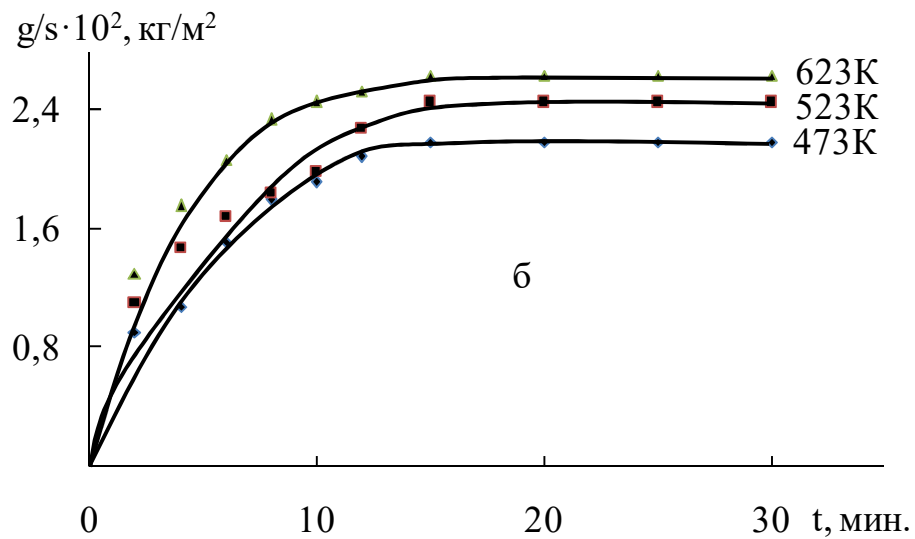
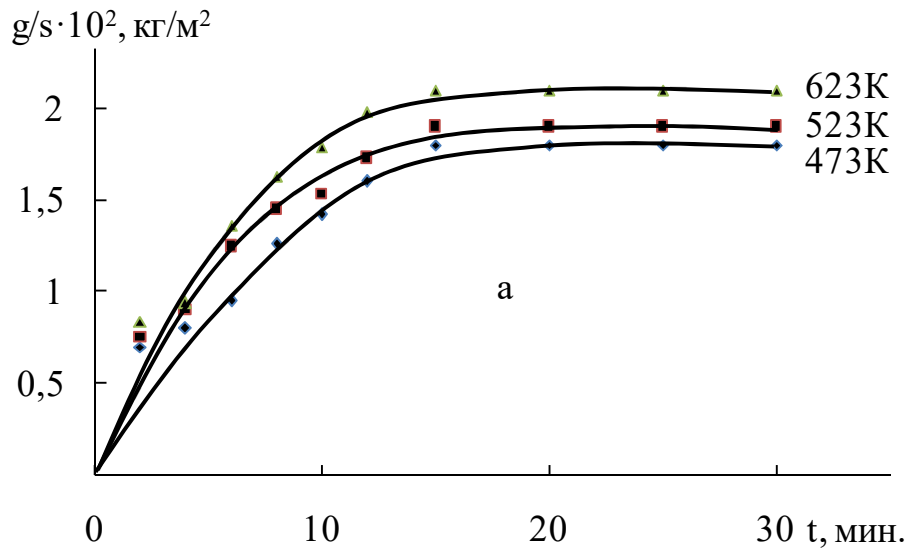


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al (а), содержащего индий, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

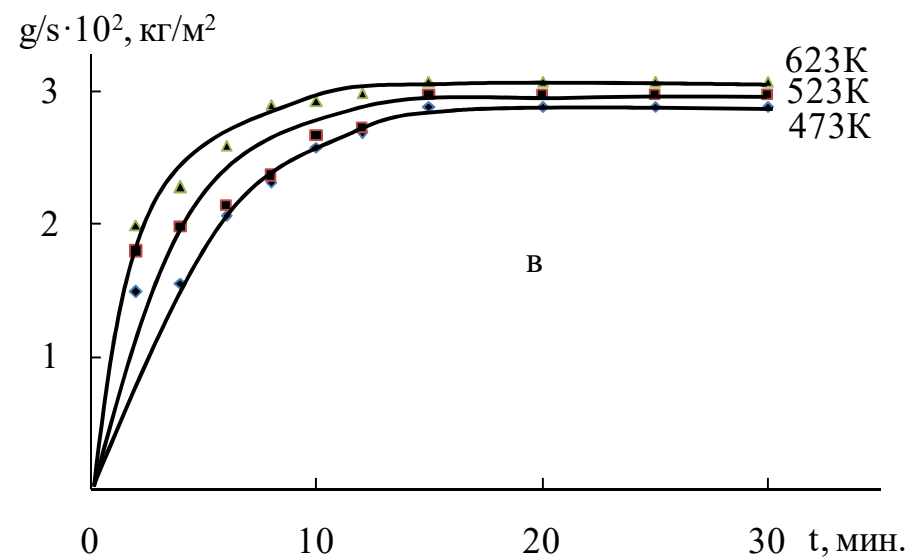
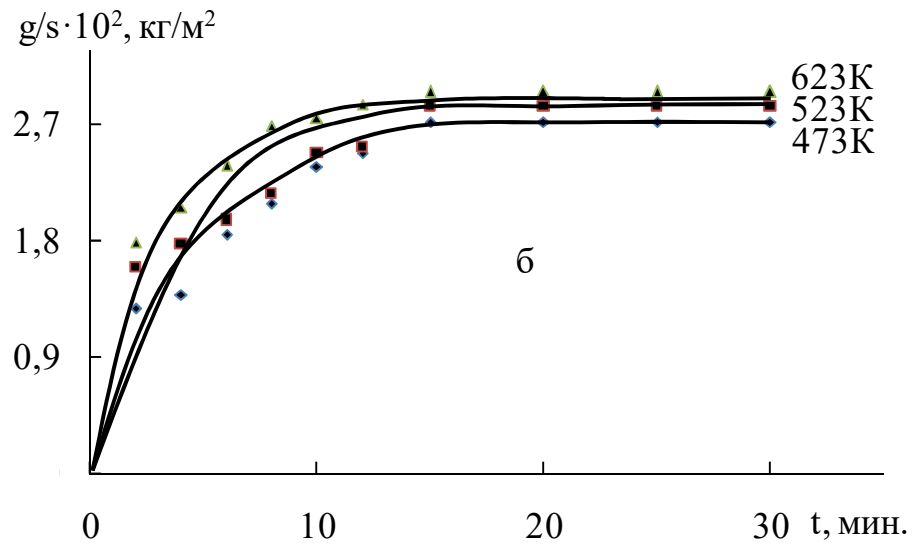
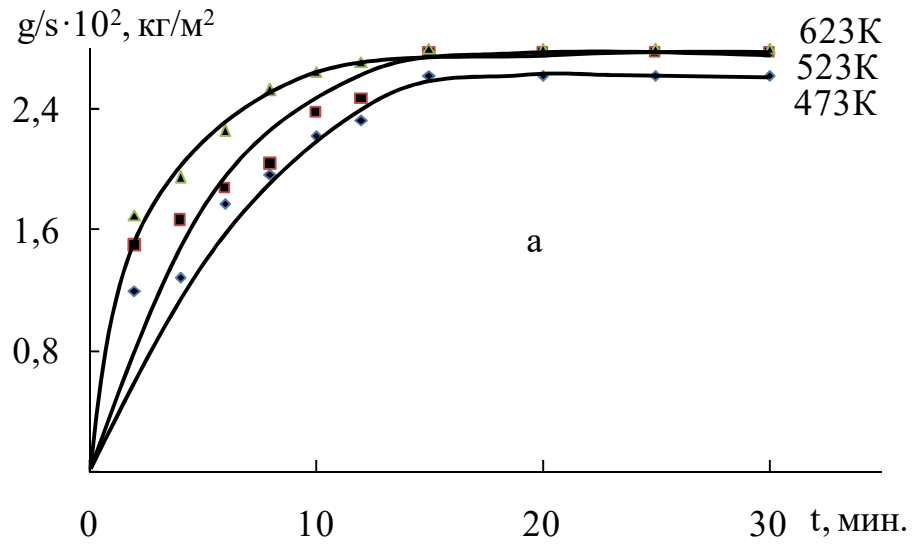


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, содержащего индий, мас.‰: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в).

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного индием, в твёрдом состоянии

Добавки индия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.04	154.4
	523	3.32	
	623	3.73	
0.01	473	4.55	132.8
	523	4.81	
	623	5.07	
0.05	473	4.72	128.5
	523	5.00	
	623	5.35	
0.1	473	5.06	124.4
	523	5.38	
	623	5.65	
0.5	473	5.43	118.6
	523	5.79	
	623	6.03	
1.0	473	5.66	115.9
	523	5.91	
	623	6.41	

Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления сплавов (рисунки 3.8, 3.9). Значение скорости окисления сплава Zn55Al при температурах 473, 523 и 623 К составляет 3.04 , 3.32 и $3.73 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно (таблица 3.3).

В координатах $\lg K - 1/T$ кривые процесса окисления представляются прямыми линиями (рисунок 3.10), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации сплавов. Среди легированных сплавов

максимальной скоростью окисления обладает сплав Zn55Al с 1.0 мас.% индия, что соответствует энергии активации 115.9 кДж/моль, в то время как значение последнего для базового сплава – 154.4 кДж/моль (таблица 3.3).

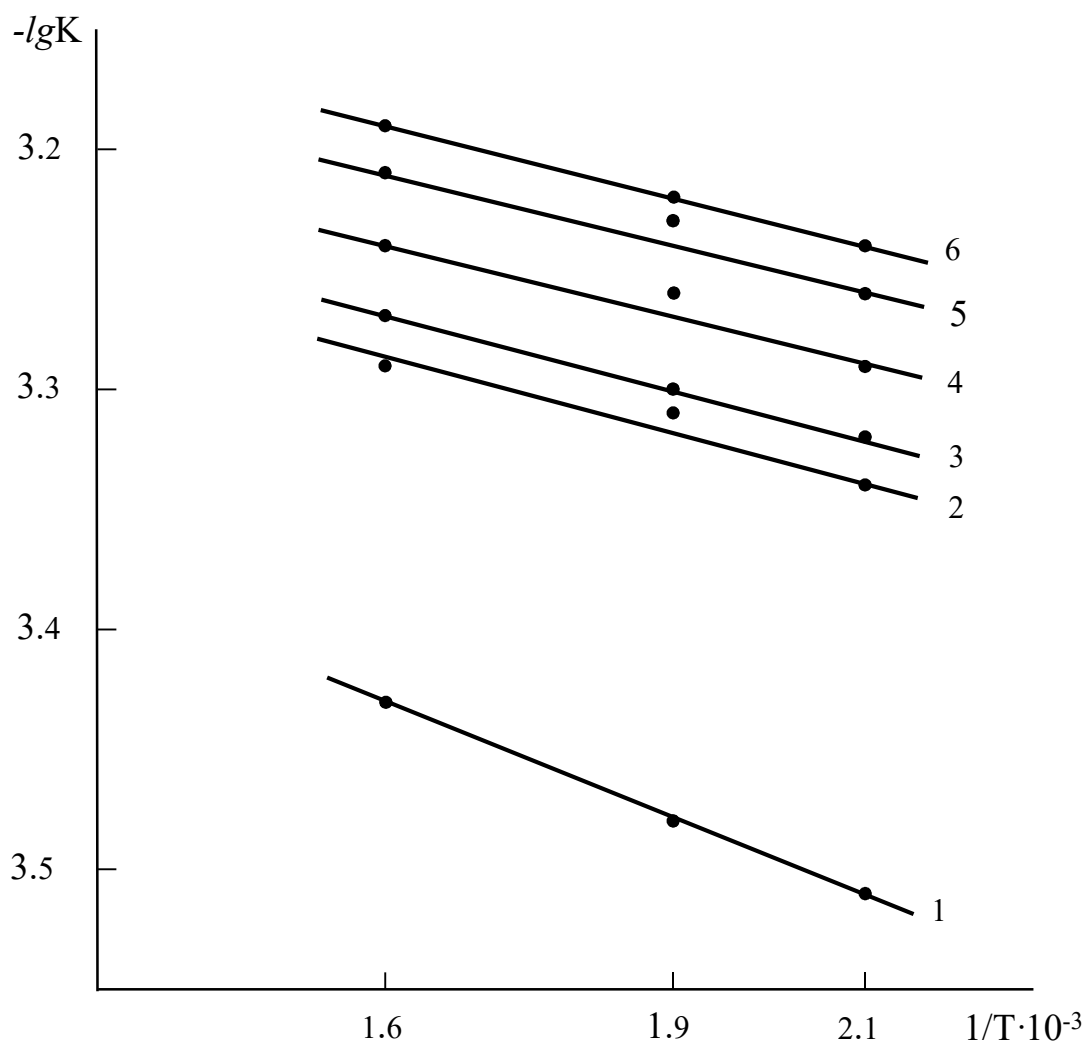


Рисунок 3.10 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn55Al (1), содержащего индий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6).

Результаты исследования кинетики окисления сплава Zn55Al с индием, в твёрдом состоянии, в воздушной среде, показывают, что сплавы 0.5 и 1.0 мас.% индия, по сравнению с низколегированными индием сплавами (0.01-0.1 мас.%) обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации (таблица 3.2, рисунок 3.11). Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и In₂O₃ (рисунок 3.12).

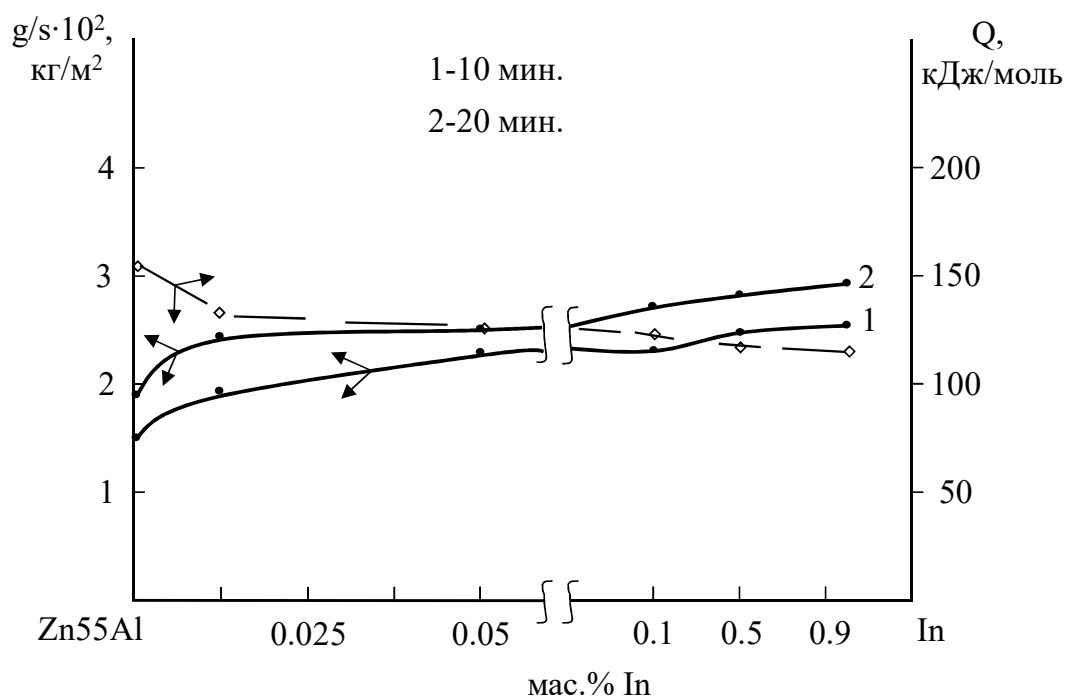


Рисунок 3.11 - Изохронны окисления (523К) сплава Zn55Al, легированного индием.

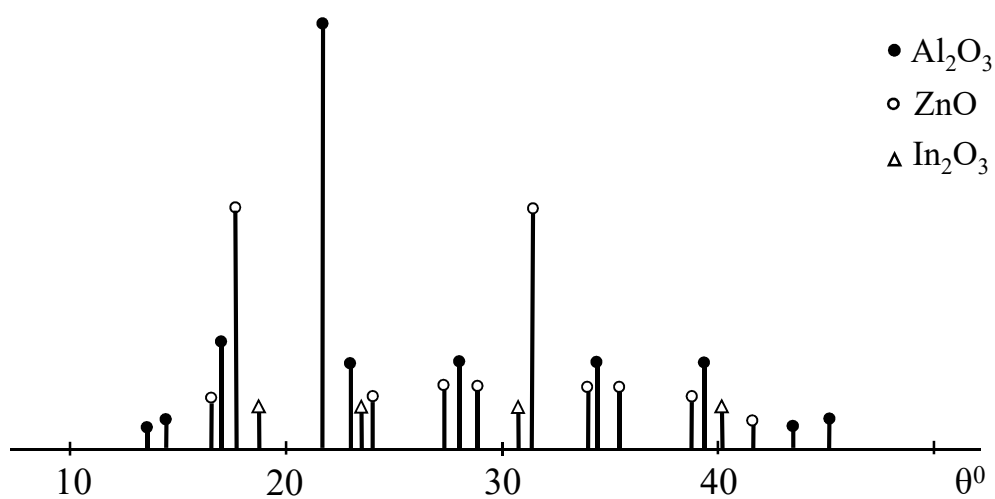


Рисунок 3.12 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.05 мас.% индий.

В целом, выявлено, что легирующий компонент (в пределах 0.01-0.1 мас.% In) благоприятно влияет на окисляемость анодного сплава Zn55Al, в плане его работы при высоких температурах и различных агрессивных средах.

3.4. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного таллием [108]

Окисление сплава Zn55Al, легированного таллием, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 473, 523 и 623 К. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-12 минут и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующегося тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцы сплавов проявляется в ранних стадиях процесса окисления. Истинная скорость процесса окисления исследованных сплавов изменяется от 3.32 до $7.11 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 154.4÷107.9 кДж/моль, соответственно при изученной температуре 523 К (таблица 3.4). Далее в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя, состоящего из оксидов цинка, алюминия и таллия, процесс окисления затормаживается и кривые приобретают гиперболический вид, о чём свидетельствуют непрямолинейности квадратичные кривых зависимостей (g/s)²-t (рисунок 3.15) и аналитические зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 3.5), которые указывают, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняются параболическим законом роста оксидной плёнки, в выбранном температурном интервале исследования. Дальнейшее окисление наблюдаемого до 1 часа (в данном случае на кривых процесса окисления показано только 30 минут) не приводит к росту удельной массы. Минимальное значение скорости окисления и максимальной энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% легирующего компонента, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (таблица 3.4).

Наблюдается монотонное снижение эффективной энергии активации и повышение истинной скорости окисления при содержании легирующего элемента в исходном сплаве в пределах изученной концентрации (рис. 3.16).

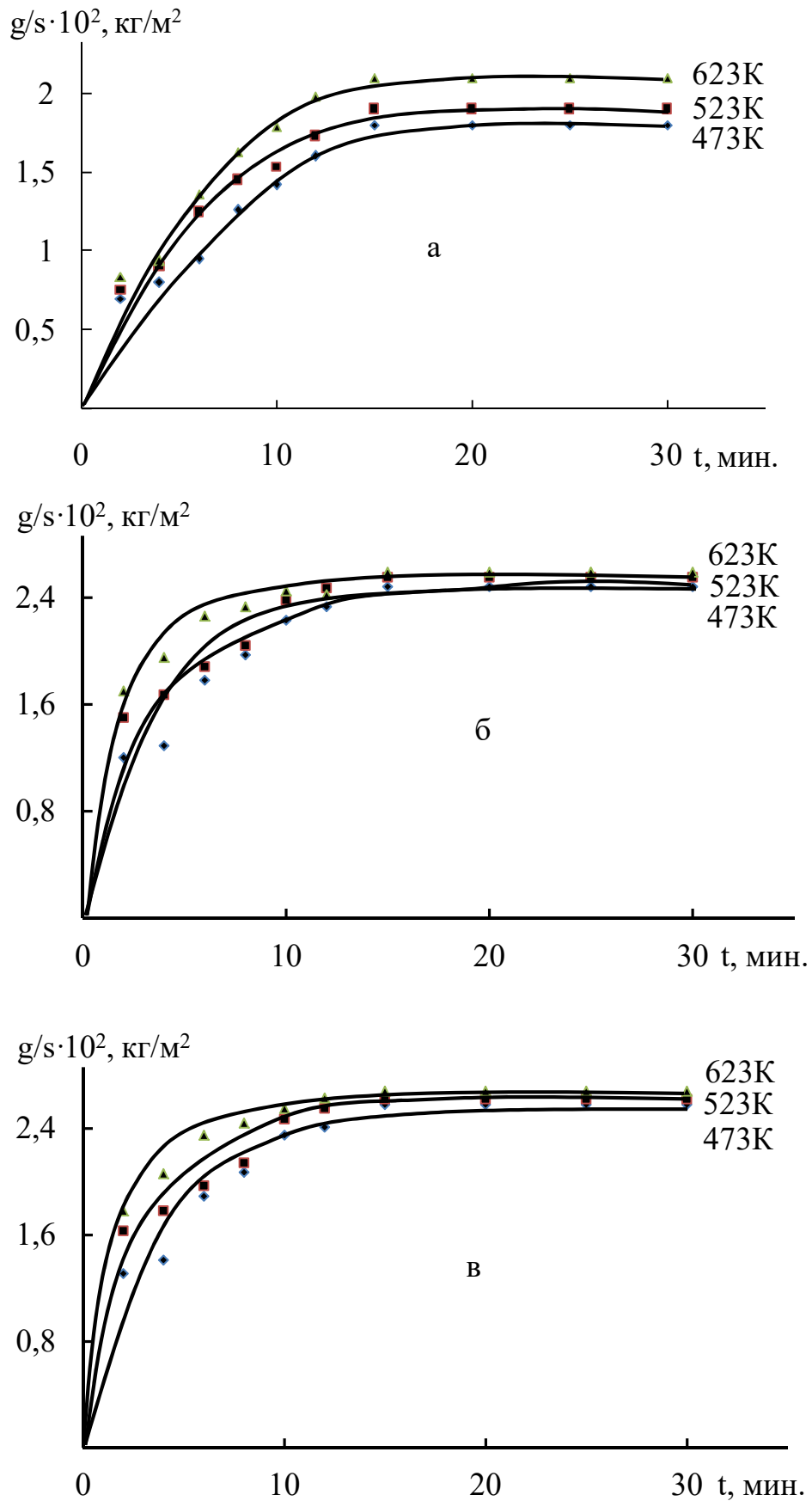


Рисунок 3.13 - Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al (а), содержащего таллий, мас.‰: 0.01 (б); 0.05 (в).

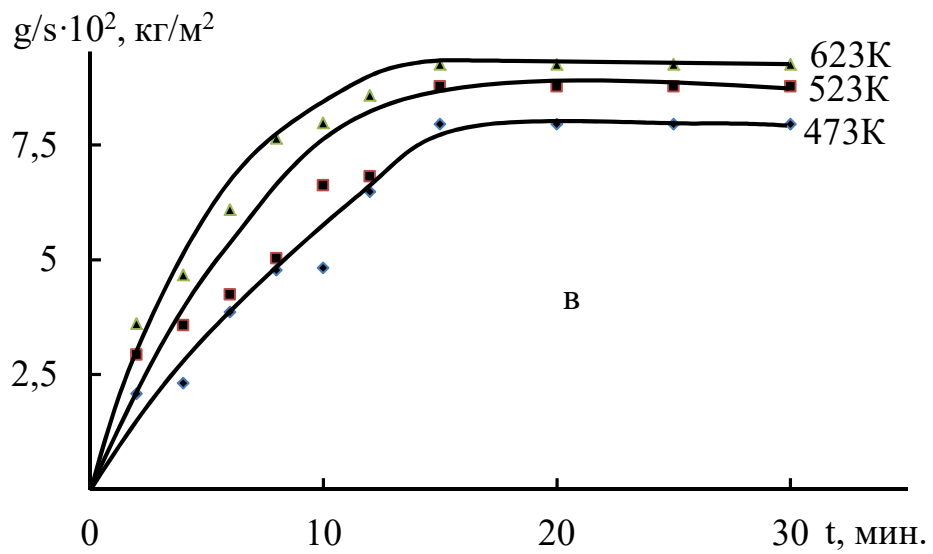
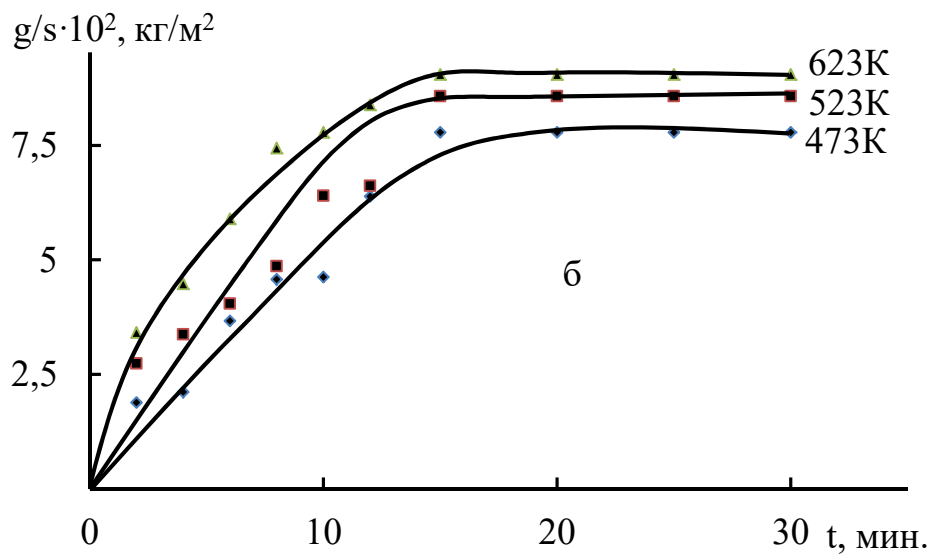
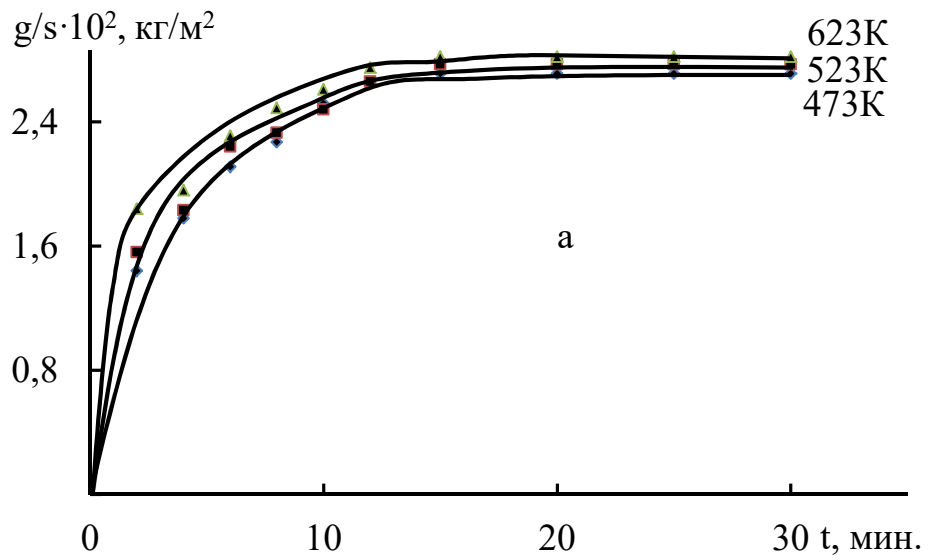


Рисунок 3.14 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn55Al, содержащего таллий, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в).

Таблица 3.4 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного таллием, в твердом состоянии

Добавки таллия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.04	154.4
	523	3.32	
	623	3.73	
0.01	473	4.87	126.3
	523	5.14	
	623	5.71	
0.05	473	5.22	122.0
	523	5.81	
	623	6.24	
0.1	473	6.13	117.7
	523	6.94	
	623	7.09	
0.5	473	6.21	111.4
	523	6.88	
	623	7.36	
1.0	473	6.79	107.9
	523	7.11	
	623	7.83	

Результаты исследования показывают, что легирование сплава Zn55Al таллием (в диапазоне 0.01-0.05 мас.%) способствует незначительному повышению скорости окисления. С ростом температуры и по мере увеличения содержания легирующей добавки отмечается увеличение окисляемости сплавов, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной пленке (таблица 3.4).

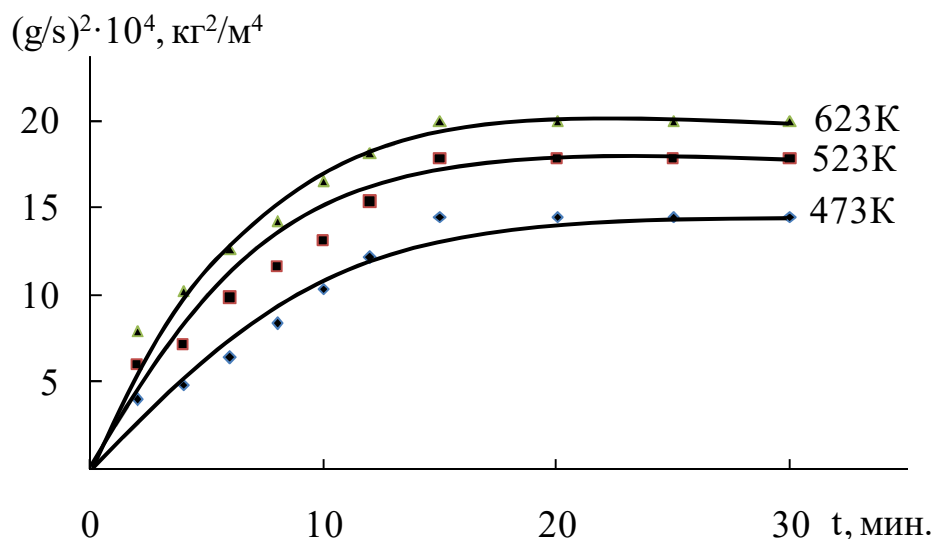


Рисунок 3.15 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn55Al, легированного 0.5 мас.% таллием.

Таблица 3.5 - Результаты обработки кривых процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного таллием, в твердом состоянии

Добавки таллия в сплав, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кинетических кривых	Коэффициент регрессии, R
-	473	$y = 0.001x^3 - 0.008x^2 + 0.203x - 0.108$	0.997
	523	$y = 0.001x^3 - 0.016x^2 + 0.300x - 0.086$	0.985
	623	$y = 0.001x^3 - 0.017x^2 + 0.281x - 0.081$	0.990
0.5	473	$y = 0.001x^4 - 0.044x^3 + 0.083x^2 - 0.089x + 1.904$	0.989
	523	$y = 0.002x^4 - 0.007x^3 + 0.122x^2 - 0.340x + 3.245$	0.987
	623	$y = 0.003x^4 - 0.087x^3 + 0.075x^2 - 0.407x + 2.491$	0.994

Кинетические кривые процесса окисления сплавов системы Zn-Al-In характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением энергии активации при содержании легирующего компонента в сплаве Zn55Al до 0.1 мас.%. Однако, добавки 0.5 и 1.0 мас.% индия несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 3.16).

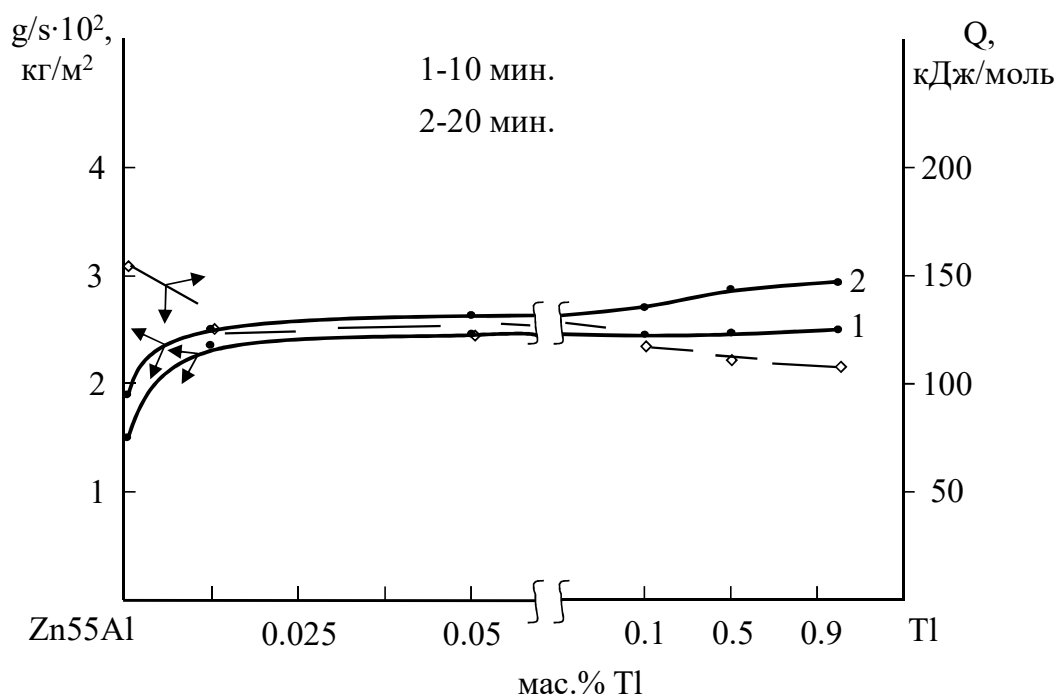


Рисунок 3.16 - Изохроны окисления (523K) сплава Zn55Al, легированного таллием.

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их механизме окисления. Оксидные плёнки, образующиеся при окислении изученных сплавов по данным рентгенофазового анализа, на примере легированного сплава 0.5 мас.% таллием состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и Tl₂O₃ (рисунок 3.17).

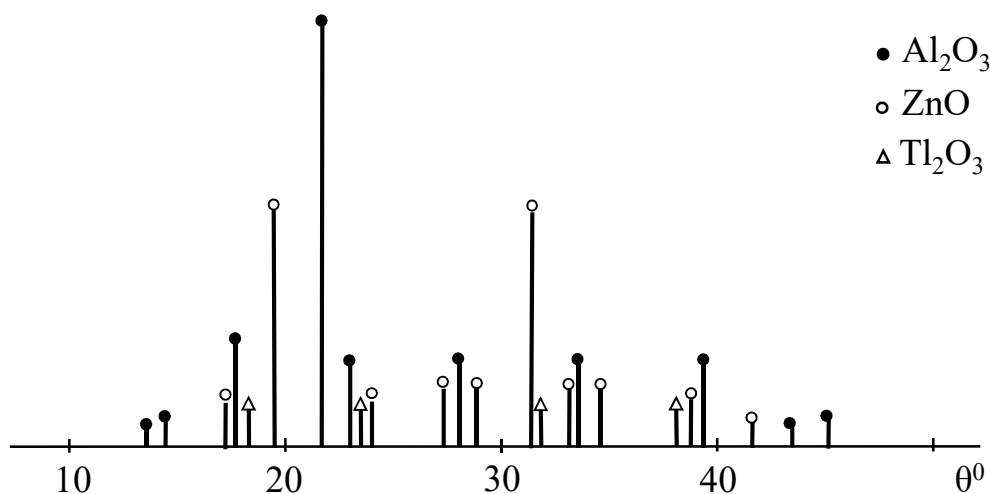


Рисунок 3.17 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% таллий.

3.5. Обсуждение результатов

Как следует из анализа литературы [60-62] на поверхности чистого цинка при высоких температурах образуется среднепрочная оксидная плёнка, которые характеризуется значительно меньшим значением коэффициента линейного расширения. Следующий аргумент за счет внутренних напряжений и ряд факторов может привести к разрыву плёнки и созданию условия для дальнейшего протекания реакции окисления. Другим влияющим фактором является чистота компонентов по составу, так как в случае многокомпонентных сплавов механизм процесса окисления протекает более сложно. Определяющую важную роль, конечно, играют продукты, образующиеся при окислении сплавов, концентрация металлов в сплаве, их природа и сродство к кислороду и т.п.

Высокотемпературное окисление сплава $Zn_{55}Al$, легированного галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии различной концентрации исследовали в воздушной среде при высоких температурах 473, 523 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10-12 минут и с последующих замедлением процесса. Замедление скорости окисления сплавов начинается при значительно больших её толщинах оксидов на поверхности реагирования. Анализ кривых процесса окисления показывает, что добавки галлия и индия до 0.05 мас.% незначительно повышает окисляемость исходного сплава. Дальнейшее увеличение концентрации более 0.1 мас.% таллия заметно увеличивает скорости окисления сплава $Zn_{55}Al$ во всех исследуемых температурах (рисунки 3.2-3.4, 3.8, 3.9, 3.13-3.15). Установленные закономерности подтверждаются значениями кинетических и энергетических параметров процесса окисления исследованных сплавов в твёрдом состоянии, то есть с увеличением температуры наблюдается рост скорости окисления сплавов, а введение малых добавок металла незначительно повышает окисляемость сплавов по сравнению с большими добавками (таблицы 3.1-3.5).

Известно [60-62], что окисление металлических сплавов усложняется из-за различия скоростей диффузии разных компонентов сплава через оксиду. С этим связано обогащение внутренних слоев оксиды медленно диффундирующим компонентом. Оксиды легирующих компонентов входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону. С другой стороны, на окисление сплавов влияет концентрация легирующего компонента в исходном сплаве основа, соответственно при этом процесс характеризуется низкими и повышенными скоростями окисления, что в данном случае процесс окисления характеризуется лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленки. Эту закономерность можно отслеживать и по изменению величины кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скоростью окисления сплавов.

Динамику изменения привес массы образца сплавов во времени при всех исследованных температур можно проследит по зависимости изменения состава легирующего компонента в пределах изученной концентрации. Все сплавы в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. Сплавам, содержащих 0.5 и 1.0 мас.% легирующего компонента, свойственно более растянутый характер, чем сплавам, содержащим меньшее количество галлия, индия и таллия. Сплав Zn55Al, содержащий 0.01-0.05 мас.% легирующего компонента имеют высокое сопротивление к окислению. Процесс взаимодействия сплавов с кислородом заканчивается приблизительно к 12-15 минутам. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов, на примере квадратичные кривые окисления легированного 0.5 мас.% индием сплава не укладываются на прямые линии в координатах $(g/s)^2 \cdot 10^2 - t$, что свидетельствуют о гиперболическом характере механизма окисления исследуемых сплавов (рисунок 3.18, таблица 3.6).

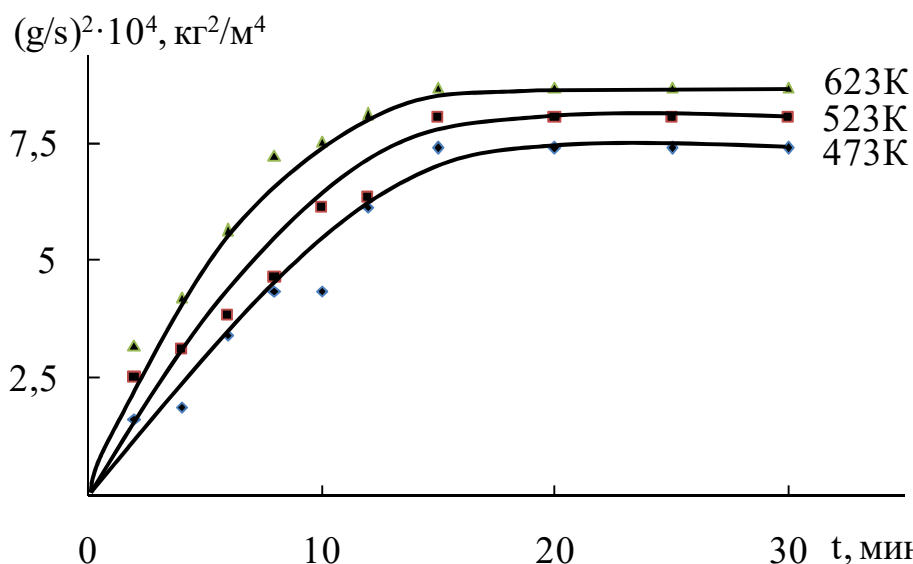


Рисунок 3.18 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% индий.

Таблица 3.6 - Результаты математической обработки кинетических кривых процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы галлия, в твёрдом состоянии

Добавки легирующего компонента в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
-	473	$y = 0.001x^3 - 0.008x^2 + 0.203x - 0.108$	0.997
	523	$y = 0.001x^3 - 0.016x^2 + 0.300x - 0.086$	0.985
	623	$y = 0.001x^3 - 0.017x^2 + 0.281x - 0.081$	0.985
0.5Ga	473	$y = 0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.030x^2 - 0.241x + 1.683$	0.994
	523	$y = 0.001x^4 - 0.003x^3 + 0.004x^2 - 0.008x + 1.477$	0.982
	623	$y = 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.005x^2 - 0.007x + 1.465$	0.991
0.5In	473	$y = 0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.045x^2 - 0.285x + 1.710$	0.995
	523	$y = 0.001x^4 - 0.003x^3 + 0.004x^2 - 0.009x + 1.523$	0.982
	623	$y = 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.005x^2 - 0.008x + 1.487$	0.991
0.5Tl	473	$y = 0.001x^4 - 0.044x^3 + 0.083x^2 - 0.089x + 1.904$	0.989
	523	$y = 0.002x^4 - 0.007x^3 + 0.122x^2 - 0.340x + 3.245$	0.987
	623	$y = 0.003x^4 - 0.087x^3 + 0.075x^2 - 0.407x + 2.491$	0.994

Для сравнительного анализа в обобщенном виде на рисунке 3.19 и таблице 3.7 приведены результаты исследования влияние различных добавок галлия, индия и таллия на кинетику процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al. Видно, что при переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием наблюдается повышение истинной скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 3.19), что сопровождается уменьшению эффективной энергии активации процесса окисления (таблица 3.7). Далее при переходе от индия к таллию окисляемость сплавов несколько растёт и при этом снижается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации. Показано, что добавки легирующего компонента незначительно увеличивают окисляемость сплава Zn55Al в диапазоне 0.01-0.05 мас.%, а истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} . Установлено, что окисление сплавов подчиняется формально-кинетическому закону – гиперболически (таблицы 3.1-3.7)

Анализируя полученные данные, можно выявить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной структуры рассеянных редких металлов, кристаллической структуры сплавов, активности компонентов сплава и других факторов. Среди использованных рассеянных редких металлов наиболее подвержены к окислению являются таллий. На начальном этапе процесс высокотемпературного окисления определяется химическими процессами на поверхности раздела фаз, то есть скорость процесса невелика. Дальнейшее взаимодействие приводит к росту отдельной оксидной фазы на поверхности исследуемых сплавов. С повышением температуры лимитирующими стадиями являются: диффузия реагента к внешней поверхности зерна, диффузия в порах, адсорбция на поверхности, химическая реакция на поверхности. Последующее повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости окисления, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав начинает быстро окисляться и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причиной процесса снижения защитных свойств оксидной плёнки при

нагревании образцов является разница в коэффициентах объёмного расширения частиц сплавов и оксидной оболочки.

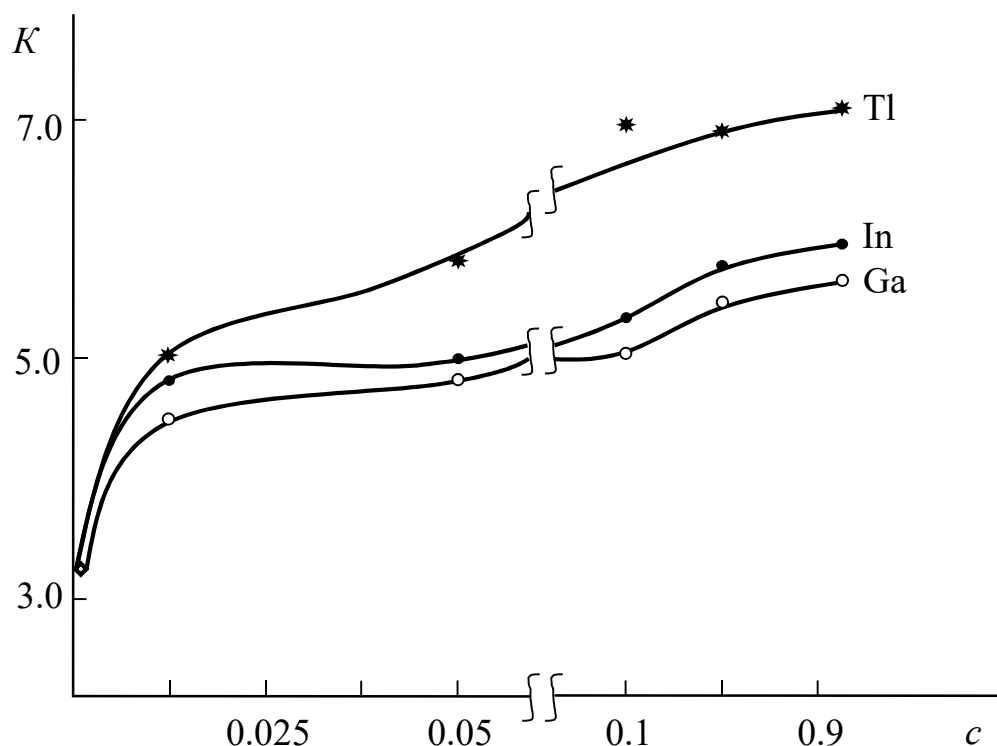


Рисунок 3.19 - Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^4$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплава Zn55Al от содержания (c , мас.%) элементов подгруппы галлия.

Таблица 3.7 - Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления сплава Zn55Al от содержания элементов подгруппы галлия

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn55Al	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	-	154.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	134.7	131.5	127.0	121.8	117.6
	In	-	132.8	128.5	124.4	118.6	115.9
	Tl	-	126.3	122.0	117.7	111.4	107.9

Оксидные плёнки имеют кристаллическую структуру, обладающую ионной и электронной проводимостью, и можно ожидать движения при диффузии через плёнку не атомов металла, а непосредственно ионов металла и электронов. Появляется возможность диффузии ионов кислорода в противоположном направлении. Радиус ионов металлов меньше, чем радиус кислородного иона. Это обеспечивает металлическим ионам большую подвижность при диффузии и может служить обоснованием преимущественного роста плёнки на внешней поверхности. Если атом кислорода имеет больший радиус, чем атом металла, то можно предполагать, что от металла сквозь плёнку двигаются ионы металла и электроны, а с поверхности плёнки вглубь атом кислорода. При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении исследованных составов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решетки или по границам зёрен.

Сплав Zn55Al, легированный 1.0 мас.% легирующего компонента, тоже в начальной стадии окисляется интенсивно вследствие отсутствия оксидной плёнки. Реакция протекает по всей поверхности реагирования. Со временем скорость процесса высокотемпературного окисления замедляется, так как уменьшается площадь реагирования за счет образования оксидной плёнки. В зависимости от свойства оксидной плёнки реакция может полностью останавливаться или в случае растрескивания плёнки, меньшего объёма и других дефектов протекать дальше. Все же начальной скоростью она не будет обладать (рисунки 3.2-3.4, 3.8, 3.9, 3.13-3.15, таблицы 3.1-3.7).

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их механизме окисления [109].

Таким образом, степень участия второго и третьего компонента в формировании оксидной плёнки зависит от активности металла. Такие компоненты, как алюминий и рассеянных редких металлов (Ga, In, Tl), относятся к подобным металлам и образуют при малых концентрациях их в сплаве гетерогенные по структуре плёнки, а после определённого предела их концентрации они играют основную роль в образования оксидной плёнки.

Исследование продуктов окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного элементами подгруппы галлия (Ga, In, Tl) методом рентгенофазового анализа показало, что при окисления сплавов образуются следующие оксиды: ZnO ; $ZnAl_2O_4$; Al_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot Ga_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot In_2O_3$; Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 (рис. 3.20). Образование данных оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с температурой, активностью компонентов сплава, свободной энергии и т.д. Также, если объём образующего оксида меньше, чем объём металла, то можно ожидать получения пористой плёнки. В данном случае процесс окисления протекает в диффузионном режиме. При диффузии атомов металла сквозь оксидную плёнку наружу зоной роста плёнки будет внешняя поверхность плёнки и, наоборот, если сквозь плёнку диффундирует, главным образом, кислород, то зоной роста плёнки будет граница между плёнкой и металлом.

В целом, термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплава $Zn_{55}Al$ с галлием, индием и таллием с кислородом воздуха, в интервале температуры 473, 523 и 623 К, в твёрдом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов. Выявлено, что изменения истинной скорости окисления исследованных сплавов находятся в зависимости от электронной и кристаллической структуры, активности, растворимости и других свойств легирующего компонента в исходном сплаве. Показано, что добавки элементов подгруппы галлия, особенно галлий и индий, несколько увеличивают окисляемость сплава $Zn_{55}Al$ в диапазоне 0.01-0.1 мас. %.

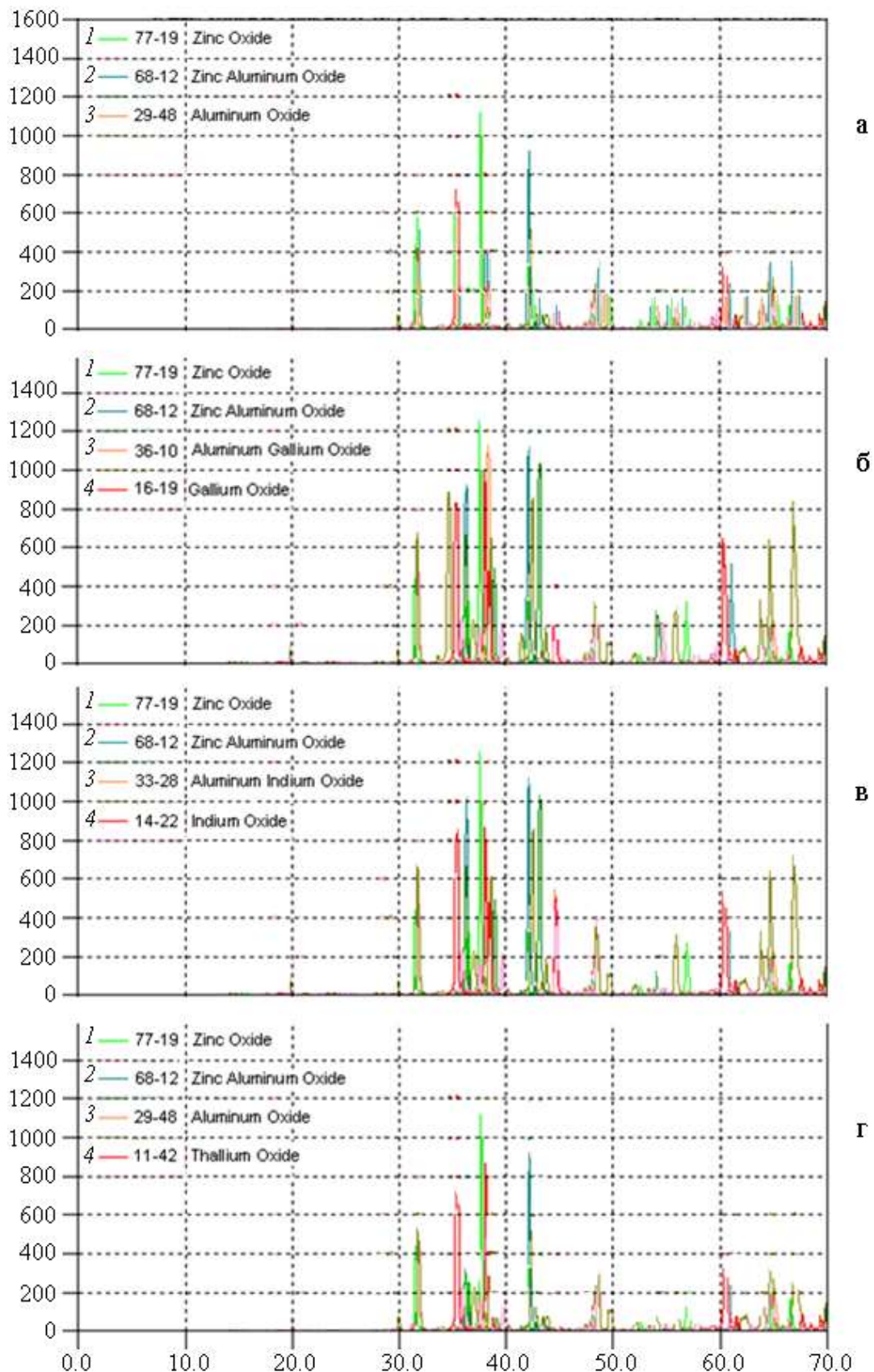


Рисунок 3.20. Дифрактограммы продуктов окисления сплава

Zn55Al (а), содержащего по 0.01% галлия (б), индия (в) и таллия (г):

1 – ZnO; 2 – ZnAl₂O₄; 3 – Al₂O₃, Al₂O₃·Ga₂O₃, Al₂O₃·In₂O₃; 4 – Ga₂O₃, In₂O₃, Tl₂O₃

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (2 мВ/с), в коррозионно-активных средах HCl, NaCl, NaOH показано, что скорость коррозии сплава Zn55Al уменьшается в 2-3 раза при легировании его галлием, индием и таллием (0.01-0.1 мас.%).

2. Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и pH коррозионной среды.

3. Методом термогравиметрии исследована влияние добавок галлия, индия и таллия на кинетику окисления сплава Zn55Al, в твердом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.1 мас.% несколько увеличивают окисляемость сплава Zn55Al.

4. Выявлено, что сплав Zn55Al с таллием имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные галлием - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей скоростью окисления. Сплав Zn55Al с индием занимает промежуточное положение.

5. Фазовый состав продуктов окисления сплава Zn55Al, содержащего элементов подгруппы галлия и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных сплавов состоят из оксидов Al_2O_3 , ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , ZnAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$.

6. Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе ERGOLUX AMC. Показано, что сплавы систем Zn55Al-Ga(In, Tl) имеют мелкозернистую структуру, чем сплав Zn55Al. Оптимальные составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов в качестве анодных покрытий, защищены малым патентом Республики Таджикистан № TJ 1116.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
2. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков. – М.: Цветметинформация, 1977. – 51 с.
3. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
4. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.
5. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 288 с.
6. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 604 с.
7. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер. – 3-х том 1, 1976. – 755 с.
8. Obidov, Z.R. Corrosion-electrochemical and physicochemical properties of Al+2.18% Fe alloy alloyed with indium / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, B.B. Eshov, I.T. Amonov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – No. 2. – P. 263-266.
9. Обидов, З.Р. Коррозия сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.И. Ганиева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 541-544.
10. Обидов, З.Р. Теплопроводность алюминиево-железовых сплавов, легированных индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 742-745.
11. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплава Al+2.18% Fe,

легированного таллием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1781-1784.

12. Обидов, З.Р. Теплоемкость алюминиево-железовых сплавов с индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 37-40.

13. Обидов, З.Р. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного индием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, И.Т. Амонов // Журнал прикладной химии, – 2010. – Т. 83. – № 2. – С. 264-267.

14. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of the thallium alloyed Al+2.18% Fe alloy / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – No. 11. – P. 1691-1694.

15. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия: монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 256 с.

16. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.

17. Огинский, М.Н. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского. – М.: Металлургия, 1975. – 376 с.

18. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ. – под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.

19. Шиврин, Г.Н. Металлургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

20. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. – Тула: Приокск. кн. изд., 1981. – 88 с.

21. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.

22. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.

23. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
24. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. – М.: Машиностроение, 1976. – 367 с.
25. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
26. Ворошнин, Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
27. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.
28. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин. – М.: Машгаз., 1983. – 260 с.
29. Амини, Р.Н. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Сбор. матер. Межд. конф. «Перспективные разработки науки и техники». – Прага, 2011. – Т.54. – С. 26-28.
30. Обидов, З.Р. Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сб. матер. Межд. конф. «Достижения высшей школы». – Белгород, 2011. – Т.30. – С. 10-13.
31. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of Zn-55Al and Zn-5Al alloys / R.N. Amini, A.B. Badalov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Materials International conference on «Calorimetry and thermal effects in catalysis». – Montpellier. France. – 2012. – P. 128.
32. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1975. – 816 с.
33. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов. – М.: Metallurgy, 1982. – 352 с.
34. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы /

Н.С. Постников. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.

35. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 640 с.

36. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.

37. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 208 с.

38. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn5Al в среде NaCl / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. – № 9. – С. 691-695.

39. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 1(134). – С. 55-58.

40. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического университета. – 2011. – № 2(14). – С. 14-17.

41. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 4 (137). – С. 78-82.

42. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2010. – С. 138-140.

43. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with

additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th Intern. Conf. on Solid Compounds of Trans. Elem. – Annecy. France. – 2010. – P. 78.

44. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, D.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – No. 6. – P. 1015-1018.

45. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т.53. – № 2. – С. 131-134.

46. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных кальцием, в растворах NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – № 6. – С. 692-695.

47. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан. – 2011. – С. 376-379.

48. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 168-171.

49. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.

50. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и

Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сбор. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство». Прага. – 2011. – Т. 6. – С. 12-17.

51. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additives beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. Intern. Conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.

52. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Современный научный вестник. – 2011. – № 13 (109). – С. 98-104.

53. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 178 с.

54. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – No. 3. – P. 352-355.

55. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 110-114.

56. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 127-131.

57. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 156 с.

58. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Известия РАН. – 1995. – №2. – С. 38-42.

59. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04/ Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25с.
60. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
61. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.
62. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
63. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов $Zn_{50}Al_{50}$ и $Zn_{55}Al_{45}$, легированных барием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – № 31 (57). – С. 51-54.
64. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава $Zn_{50}Al_{50}$, легированного стронцием / Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – 2011. – С. 160-162.
65. Ганиев, И.Н. Окисление сплава $Zn_{50}Al_{50}$, легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 381-385.
66. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов $Zn_{50}Al_{50}$, $Zn_{55}Al_{45}$, легированных стронцием / З.Р. Обидов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 305-308.
67. Алиев, Д.Н. Окисление сплава $Zn_{55}Al_{45}$, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технологический университет Таджикистана. – 2014. – Т. 1 (22). – С. 8-11.
68. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов $Zn_{50}Al_{50}$ и $Zn_{55}Al_{45}$, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. – № 6. – С. 489-492.

69. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э. Бердиев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 131-133.

70. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 133-135.

71. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э. Бердиев // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – ТТУ им. М.Осими. – 2011. – С. 48-50.

72. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – ТТУ им. М. Осими. – 2011. – С. 52-53.

73. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем $Al-Ga$, $Al-In$ и $Al-Cd$ / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, Эшов Б.Б. // Журнал прикладной химии, 1993. – Т. 66. – № 7. – С. 1636-1638.

74. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$ в среде электролита $NaCl$ / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета. – 2010. – № 1 (9). – С. 40-43.

75. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53. – №6. – С. 486-489.

76. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава

Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, др. // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 557-560.

77. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. – № 3 (140). – С. 91-95.

78. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. – 2010. – № 3 (140). – С. 96-100.

79. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 2. – С. 247-254.

80. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». – ТюмГНГУ. – 2015. – Т. 3. – С. 65-68.

81. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 158-160.

82. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. мат. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – Т. 2. – 2016. – С. 226-228.

83. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей победителей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. –

Пенза. – 2017. – С. 249-251.

84. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.

85. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТТУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.

86. Барзаковский, В.П. Диаграмма состояния силикатных систем (тройные окисные системы): справочник / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, 1974. – 514 с.

87. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн. – пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

88. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.

89. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

90. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

91. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск. – под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1991. – 158 с.

92. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.

93. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

94. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.

95. Одинаева, Н.Б. Коррозия сплава $Zn+0.5\% Al$ с галлием, индием и таллием: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Одинаева Насиба Бекмуродовна. – Душанбе, 2018. – 121 с.

96. Сафарова, Ф.Р. Влияние элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов $Zn5Al$ и $Zn0.5Al$: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Сафарова Фарзона Раджабалиевна. – Душанбе, 2019. – 146 с.

95. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1116. Цинк-алюминиевый сплав / М.Э. Сиродждинов; заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев, М.Э. Сиродждинов, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов и др. / № 2001423; заявл. 10.04.20, опубл. 14.10.20, бюл. 164, 2020. – 3 с.

96. Сиродждинов, М.Э. Анодное поведение сплава $Zn55Al$ с индием в нейтральной среде / М.Э. Сиродждинов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Ускоренная индустриализация – основной фактор развития Таджикистана». Институт энергетики Таджикистана. – Кушониён. – 2019. – С. 377-380.

97. Сиродждинов, М.Э. Коррозионное поведение сплава $Zn55Al$ с галлием, в среде электролита $NaOH$ / М.Э. Сиродждинов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонзода, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан». Российско-Таджикский (Славянский) университет. Душанбе. – 2021. – С.38-40.

98. Sirodzhidinov, M.E. The influence of different media on high-temperature electrochemical of $Zn55Al$ alloy doped with indium / Z.R. Obidov, M.E. Sirodzhidinov, I.N. Ganiev, R.N. Amini // Trends in physical chemistry. CAS. – 2020. – N 2. – P. 30-37.

99. Сиродждинов, М.Э. Влияние добавок индия на коррозионное поведение сплава $Zn55Al$, в нейтральной среде / М.Э. Сиродждинов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, О.Х. Ниёзов // Наука и инновация. Серия геологических и технических наук. ТНУ. – 2020. – № 2. – С. 119-124.

100. Сиродждинов, М.Э. Анодное поведение цинк-алюминиевого

сплава Zn55Al, легированного таллием, в щелочной среде / М.Э. Сироджидинов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ш. Шарипов // Сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук». Российско-Таджикский (Славянский) университет. Душанбе. – 2020. – С. 244-245.

101. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1986. – 200 с.

102. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1979. – 863 с.

103. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

104. Сироджидинов, М.Э. Окисление сплава Zn55Al с галлием / М.Э. Сироджидинов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 70-74.

105. Sirojiddinov, M.E. Oxidation of Zn55Al alloy doped with gallium / Z.R. Obidov, M.E. Sirojiddinov, I.N. Ganiev, R.N. Amini // UNIVERSUM – технические науки. – 2022. – N 2. – P. 53-55.

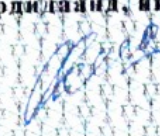
106. Сироджидинов, М.Э. Кинетика окисления цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии / М.Э. Сироджидинов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, О.Х. Ниёзов // Наука и инновация. Серия геологических и технических наук. ТНУ. – 2021. – № 1. – С. 86-92.

107. Сироджидинов, М.Э. Окисление цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного индием / М.Э. Сироджидинов, И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, З.Р. Обидов // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрава. Серия естественных наук. – 2021. – № 2. – С. 58-64.

108. Сироджидинов, М.Э. Окисление цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного таллием // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. – 2021. – № 3-4 (11-12). – С. 357-361.

109. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шахрванд	Сирочадинов М.Э.	
муаллифи ихтирои	<i>Хулаё руҳ-аломинӣ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ Т.Г. 1116	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Институти кимиё ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Пулотов П.Р., Ҳакимов И.Б., Раҳимов Ф.А., Чайлоев Ч.Х., Обидов З.Р.	
Аввалияти ихтироъ	10.04.2020	
Таърихи рузи ҷеғлиҳоди ариза	10.04.2020	
Аризаи №	2001423	
Дар Фехристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
14 октябри	с. 2020	ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент		
этибор дорад аз	10 апрели	с. 2020 то 10 апрели 2030
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардоҷилани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот ба қонуназории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишоя дода мешавад		
ДИРЕКТОР		Исмоилзода М.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Сироджидинов М.Э.**

Является автором изобретения **Цинк-алюминиевый сплав**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **1116**

Патентообладатель **Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Пулотов П.Р., Хакимов И.Б.,
Рахимов Ф.А., Джайлоев Дж.Х., Обидов З.Р.**

Приоритет изобретения **10.04.2020**

Дата подачи заявления **10.04.2020**

Заявление № **2001423**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

14 октября 2020

Малый действителен с **10 апреля 2020**
Патент

г. по **10 апреля 2030** г.

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством



«Согласовано»

Директор Института технологии
и инновационного менеджмента
в городе Куляб



А.Н. Шоев

2022г.

«Утверждаю»

Главный инженер
ООО «Нокили ТАЛКо»
Кенджаев Х.Х.



«22»

2022г.

АКТ

**опытно-промышленного испытания «Цинк-алюминиевый сплав»
на основе патентов № TJ 1081 от 20.01.2020г. и № TJ 1116 от 10.04.2020г.**

Мы, нижеподписавшимся комиссия в составе: начальника технического отдела ООО «Нокили ТАЛКо» Олимова Ф.Х. с одной стороны и д.х.н., профессора Обидова З.Р. и старшего преподавателя Института технологии и инновационного менеджмента в городе Куляб Хакимова И.Б., докторантов (PhD) Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Джобирова У.Р., Фирузи Хамрокул и Сироджидинова М.Э. составили настоящий акт о том, что в период январь-март месяцев 2022г. проводили испытания изобретённых новых цинк-алюминиевых сплавов в качестве защитных покрытий стали от коррозии на предмет их пригодности как оцинкованно-алюминизированный сталь для изготовления кабельных лотков различного типа, используемого для монтажа и прокладки кабельно-проводниковой продукции.

По результатам испытаний было установлено, что равномерное покрытие стальной кабельных лотков с плотным слоем цинк-алюминиевого сплава защищает кабельные лотки различного типа от коррозии и увеличивает продолжительность их срока службы до 10 лет по сравнению с оцинкованной стали. Преимуществом оцинкованно-алюминизированной стали как кабельного лотка является хорошая антикоррозионная защита, свето- и жароотражаемость, а также визуальная и влагоустойчивость и через

Заверяю
нагельник
Шокиров



Сироджидинов М.Э. 